





ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLVII.

DE L'IMPRIMERIE DE Ve. THUAU,

rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME QUARANTE-SEPTIÈME.

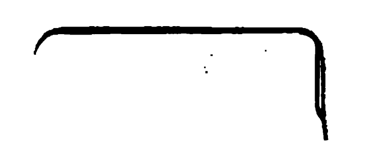


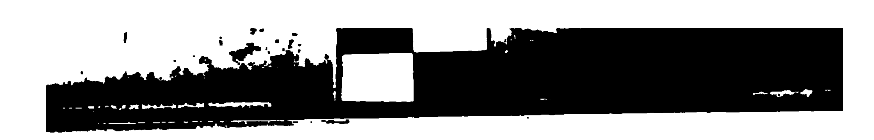
A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, rue et place de l'Ecole-de-Médecine, n° 13.

1831.







[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLVII.

DE L'IMPRIMERIE DE Ve. THUAU,
rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME QUARANTE-SEPTIÈME.



A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, rue et place de l'Ecole-de-Médecine, n° 13.

1831.


BIBLIOTHECA · BODLEIANA

[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Du *Carbonate de chaux cristallisé, et de l'Action simultanée des matières sucrées ou mucilagineuses sur quelques oxides métalliques, par l'intermédiaire des alcalis et des terres.*

PAR M. BECQUEREL.

§ Ier. *Du Carbonate de chaux cristallisé.*

DANS les recherches électro-chimiques auxquelles je me livre depuis long-temps, je m'applique non-seulement à découvrir les procédés à l'aide desquels on peut faire naître à l'aide des forces électriques, dans certaines dissolutions, des affinités entre les élémens qu'elles renferment, de manière à produire des composés particuliers; mais encore à déterminer les actions spontanées, qui ont lieu quelquefois entre les mêmes élémens, quand on les dispose convenablement. Toutes les observations

de ce genre intéressent le chimiste, puisqu'elles lui indiquent que des corps, dans telle ou telle situation, éprouvent des réactions propres à amener leur décomposition, ou leur combinaison avec d'autres corps; il peut dès-lors diriger convenablement leurs affinités pour obtenir des résultats qui étendent le domaine de la science. Les expériences rapportées dans ce Mémoire, viennent à l'appui des réflexions que je viens de présenter.

Je cherchais depuis long-temps les moyens de soumettre les substances organiques à l'action des courans électriques, dans l'espoir d'arriver à connaître la cause de quelques-uns des phénomènes de la nature organique, tels que la fermentation. Les essais que je tentai sur le sucre et l'alcool n'eurent d'abord aucun résultat; cependant je continuai mes recherches dans l'espoir du moins de découvrir quelque chose à cet égard, puisqu'il ne s'agissait que d'enlever aux corps soumis à l'expérience un ou plusieurs de leurs élémens, action que l'on peut toujours produire avec les courans. J'eus l'idée qu'en présentant au composé qui se forme, une base avec laquelle il pût se combiner, j'arriverais peut-être au but où je tendais. Je répétai à cet effet les expériences de Cruiskans et de Daniell sur la formation du carbonate de chaux dans une dissolution de sucre et de chaux, dont on n'a encore donné aucune explication. Je vis sur-le-champ qu'il était possible de reproduire le même phénomène avec les courans électriques, et de reconnaître les changemens que le sucre éprouvait.

On sait que si l'on expose à l'air une dissolution de sucre et de chaux, dans un vase à large ouverture, la surface se recouvre de petits cristaux qui se précipitent

au fond du vase et sont bientôt remplacés par d'autres, et cela jusqu'à ce que toute la chaux soit séparée; ces cristaux, qui sont souvent cannelés par suite de la réunion de plusieurs autres, affectent ordinairement la forme d'un rhomboèdre très-aigu. Voilà tout ce que l'on sait sur la formation du carbonate de chaux dans la dissolution de sucre et de chaux. (Annales de Chimie et de Physique. Tome X, page 219.)

Les cristaux qui se forment à la surface du liquide sont-ils dus à l'absorption de l'acide carbonique de l'air, ou aux changemens qui s'opèrent dans les parties constituantes du sucre, en raison de leur réaction sur la chaux et l'oxigène de l'air? Dans le cas où le phénomène s'opérerait suivant ce dernier mode, que deviennent les parties du sucre, qui n'ont pas servi à la formation de l'acide carbonique? se produit-il de l'alcool ou de l'acide acétique? Les expériences suivantes vont nous donner la solution de ces diverses questions.

On prend trois tubes recourbés en *U*, dans lesquels on verse une dissolution qui renferme une partie de chaux, seize parties de sucre et cent parties d'eau. On place au fond de ces tubes un petit tampon de coton pour séparer les liquides contenus dans les deux branches; puis l'on place dans chacune d'elles une lame de platine communiquant avec l'un des pôles de l'appareil voltaïque, chargé avec une dissolution légère de sel marin, contenant un centième d'acide sulfurique; enfin toutes les ouvertures des tubes sont fermées avec du mastic. Le premier tube est soumis à l'action de trois élémens d'une pile faiblement chargée, le deuxième de six,

le troisième de douze. L'eau ne tarde pas à se décomposer dans les deux derniers ; il y a dégagement abondant de gaz hydrogène au pôle négatif, tandis que l'on aperçoit à peine quelques bulles de gaz oxigène au pôle positif. Ce gaz est donc absorbé par les élémens du sucre, dans la branche positive ; la liqueur se colore peu à peu et prend une couleur légèrement brune ; au bout de huit ou dix jours, si l'on a eu soin de renouveler le liquide de la pile, il se forme dans la branche positive du tube, soumis à l'action de douze élémens, un précipité de carbonate de chaux, présentant çà et là quelques petits cristaux ; les deux autres tubes, dans le même temps, n'ont rien présenté de semblable. Mais il est probable que si l'expérience eût été continuée, on aurait obtenu également un précipité de carbonate de chaux. On voit par ce premier résultat, qu'un courant d'une certaine intensité peut servir à décomposer l'eau et le sucre, de manière à produire du gaz hydrogène et de l'acide carbonique, qui se combine avec la chaux. On conçoit parfaitement que si l'on eût employé un courant suffisamment énergique, pour que son action sur l'acide carbonique l'emportât sur celle du même acide pour la chaux, le carbonate de chaux aurait été lui-même décomposé ; la chaux se serait rendue au pôle négatif. Cette observation, dont j'ai eu occasion dans plusieurs circonstances semblables de constater l'exactitude, montre combien les recherches électro-chimiques, présentent de difficultés quand il s'agit de former des combinaisons.

Si l'on avait toujours la possibilité d'employer des courans d'une énergie constante, on aurait des effets

[redacted]

semblables et les difficultés que je viens de signaler disparaîtraient; mais l'intensité de ces courans est soumise à tant de variations, que l'on n'est jamais certain d'opérer dans des circonstances identiques. Néanmoins, en soumettant successivement la même dissolution à l'action de 3, 4 et 5 élemens d'une pile voltaïque, on a des points de comparaison qui suffisent presque toujours pour opérer dans des circonstances qui sont approximativement les mêmes. L'expérience électro-chimique que j'ai rapportée précédemment pour la formation du carbonate de chaux, n'est pas celle qui m'a servi à analyser le phénomène; voici la méthode qu'il convient d'employer.

On prend un petit bocal rempli d'eau de baryte, où plongent deux tubes remplis comme à l'ordinaire, dans leurs parties inférieures, d'argile humectée d'eau, ou d'une dissolution légère de baryte; l'un de ces tubes est rempli d'une dissolution de chaux et de sucre dans les proportions indiquées plus haut, et l'autre d'une dissolution de sulfate de cuivre. Dans le premier plonge une lame de platine, communiquant avec le pôle positif d'une pile composée de plusieurs élémens, chargée avec une dissolution légère de sel marin, et dans l'autre, une lame de cuivre en communication avec le pôle négatif de la même pile.

Les tubes sont fermés avec du mastic dans leurs parties supérieures, afin d'éviter l'action de l'air sur la dissolution. Deux effets se produisent dans cet appareil, réaction sur les élémens du sucre, de l'oxigène de l'eau et de l'oxigène provenant de la réduction du cuivre au pôle négatif; le sulfate de cuivre est décomposé, le cuivre se précipite sur la lame de même métal, tandis que

l'oxigène et l'acide sulfurique sont transportés hors du tube négatif. L'acide sulfurique est arrêté par la baryte, avec laquelle il forme un précipité insoluble; l'oxigène se rend seule au pôle positif et concourt avec l'oxigène de l'eau à la formation de l'acide carbonique et des autres composés. Cet appareil doit être employé toutes les fois qu'il s'agit de fournir aux élémens qui se trouvent dans la dissolution plus d'oxigène que ne peut en fournir la décomposition de l'eau. La dissolution de chaux et de sucre prend également une légère teinte brune; après huit ou dix jours d'expérience, et quelquefois avant, on commence à apercevoir sur la lame de platine des petits cristaux prismatiques, terminés par des sommets dièdres, qui continuent à croître tant qu'il reste de la chaux dans la dissolution. Je dois faire remarquer que la formation des cristaux est soumise à un certain état de la dissolution qu'il m'a été impossible de déterminer; aussi se passe-t-il souvent un temps assez long sans que l'on aperçoive des cristaux sur la lame de platine. Quand la chaux a été entièrement enlevée, l'opération est alors terminée, et l'oxigène commence à se dégager; les cristaux de carbonate de chaux disparaissent peu à peu, et au bout de deux ou trois jours il n'en reste plus vestige. Nous verrons plus loin la cause de cette disparution. Les cristaux obtenus, soit par l'action de l'air sur la dissolution de chaux et de sucre, soit par le procédé électro-chimique, s'effleurissent à l'air et se décomposent peu à peu dans l'eau, sans que celle-ci acquiert la propriété acide ou alcaline; la chaleur accélère cette décomposition; de plus il est facile de prouver, en les fesant chauffer dans un tube, qu'ils renferment de

l'eau de cristallisation : ils sont donc composés de carbonate de chaux et d'eau. Ils appartiennent en outre au système de l'arragonite. Les inclinaisons des faces du prisme, mesurées par M. Dufresnoy avec un goniomètre à réflexion, sont de 96 à 97°, et de 84 à 83.

C'est un fait assez remarquable que de voir une substance insoluble dans l'eau, s'y décomposer, tandis qu'elle n'éprouve aucun changement dans un liquide qui ne la dissout pas non plus, mais qui renferme une partie des élémens nécessaires à sa formation.

La formation du carbonate de chaux hydraté, exige de grandes précautions ; il faut éviter qu'il ne passe de l'acide sulfurique dans la dissolution de chaux et de sucre, ce qu'on fait en regardant de temps à autre si la baryte du bocal n'est pas saturée ; le courant doit être suffisamment énergique pour que le cuivre soit précipité assez abondamment à l'état métallique sur la lame du même métal ; dans le cas où il ne se précipiterait que du protoxide de cuivre, il faudrait augmenter l'intensité de la pile ; enfin, l'argile qui sert à fermer les parties inférieures des tubes doit être lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, pour enlever tous les corps étrangers solubles, dont les élémens, par suite de l'action de la pile, pourraient réagir sur le sucre et la chaux. Les cristaux formés spontanément à l'air appartiennent au système de l'arragonite, comme ceux produits par le procédé électro-chimique que je viens de faire connaître.

Pour obtenir des cristaux d'une certaine dimension, il faut renouveler la dissolution à plusieurs reprises, aussitôt que la chaux a été transformée en carbonate.

J'ai remarqué souvent que les cristaux sont d'autant

moins prononcés que la dissolution de sucre et de chaux est plus concentrée.

Je ne parlerai pas ici du mode d'action de la baryte et de la strontiane sur le sucre, parce que les expériences ne sont pas encore terminées.

Quant aux alcalis, leur carbonate se forme avec beaucoup de facilité dans l'eau et le sucre, soit par l'action spontanée, soit par celle des courans.

La gomme qui renferme à peu près les mêmes parties constituantes que le sucre, devait donner, suivant toutes les probabilités, les mêmes produits que lui; car soumise à l'action des courans, l'arrangement des parties constituantes n'a plus d'influence sur la formation des nouveaux composés. L'expérience est venue confirmer cette conjecture : lorsque l'on soumet à l'action du courant une dissolution de gomme et de chaux dans l'eau, dans les mêmes proportions que celles qui ont été données pour le sucre et la chaux, on trouve qu'au bout de huit ou dix jours, la lame positive de platine est recouverte de petits cristaux de chaux carbonatée, absolument semblables à ceux produits par les mêmes moyens, dans la dissolution de chaux et de sucre.

Nous voyons donc maintenant que la réaction sur les élémens du sucre ou de la gomme, de l'oxigène provenant de la décomposition de l'eau et de la réduction de l'oxide de cuivre, ainsi que l'action du courant, qui attire sur la lame positive l'acide carbonique, concourent l'une et l'autre à la formation et à la cristallisation du carbonate hydraté de chaux ; à la cristallisation, parce que l'acide carbonique à l'état naissant se combine sans trouble avec la chaux. Le sucre ou la gomme a fourni

dans ces diverses expériences du carbone et probablement de l'eau de cristallisation pour le carbonate; que sont donc devenues les parties qui n'ont pas été employées? ont-elles servi à former de l'alcool ou de l'acide acétique? L'expérience va répondre à cette question. Si l'on évapore à siccité la dissolution qui a formé le carbonate hydraté de chaux, et que l'on traite le résidu par l'acide sulfurique, on obtient un dégagement d'acide acétique, faible à la vérité, mais suffisant pour prouver que les parties du sucre qui n'ont pas été employées à produire de l'acide carbonique et de l'eau de cristallisation, ont formé de l'acide acétique. Nous verrons plus loin un autre moyen de confirmer ce fait.

J'ai dit que les cristaux de chaux carbonatée, quand on continuait l'expérience après que toute la chaux avait été employée, finissaient par disparaître. Deux causes peuvent y contribuer : l'absence de la chaux et du sucre dans la dissolution en est déjà une, puisque les cristaux se décomposent dans l'eau; la décomposition de l'acétate de chaux par le courant est la seconde; car l'acide acétique, étant attisé sur la lame positive, réagit sur le carbonate de chaux, et en dégage l'acide carbonique. Peut-être aussi se forme-t-il de l'acide carbonique, qui dissout le carbonate de chaux.

§ II. *De l'action simultanée des matières sucrées et mucilagineuses sur les oxides métalliques, par l'intermédiaire des alcalis et des terres.*

Les observations précédentes m'engagèrent à examiner une autre question, qui, quoique du ressort de la chimie ordinaire, a des rapports directs avec elle. On

a vu qu'en présentant de l'oxigène au sucre et à la chaux ou à un alcali dissout dans l'eau, il se formait du carbonate de chaux, ou un carbonate alcalin; il en résulte que si l'une de ces bases étant en dissolution dans l'eau avec le sucre, on met en présence de ces corps un oxide facilement réductible, il pourrait y avoir formation d'un carbonate et d'un acétate alcalin ou terreux, et réduction de l'oxide. L'expérience vient à l'appui de cette conjecture. Je vais entrer dans quelques détails sur ce mode de décomposition, qui n'est pas sans importance pour la chimie, comme on en jugera par les conséquences qui en découlent.

Voguel (*Journal de Pharmacie*, tome I, page 241) a fait voir que beaucoup de sels métalliques peuvent être décomposés par un grand nombre de substances du règne organique. Suivant ce chimiste, le principe sucré se trouve au premier rang. Ayant traité plusieurs de ces sels à la température de l'eau bouillante, il a obtenu les résultats suivans : la dissolution de l'acétate de cuivre est décomposée par le sucre; l'acide acétique se dégage, il se précipite du protoxide de cuivre, et la liqueur surnageante est un proto-acétate de cuivre. Les autres espèces de sucre partagent jusqu'à un certain point cette propriété décomposante. La gomme arabique ne décompose pas ce sel; le sulfate de cuivre, au lieu de protoxide, donne un précipité de cuivre métallique; les sels de fer, de zinc, d'étain et de manganèse sont indécomposables par le sucre; le deutoxide de mercure passe à l'état de proto-chlorure; le muriate d'or et le nitrate d'argent sont très-facilement décomposables par le sucre; le péroxide de mercure est ramené à l'état de protoxide; les

[redacted]

oxides de plomb sont très-solubles dans une dissolution de sucre; enfin, Voguel a avancé que dans toutes les désoxidations opérées par le sucre, il se forme de l'eau aux dépens de l'oxigène du métal et de l'hydrogène du sucre. Tel est le résultat de ses expériences touchant l'action des substances végétales sur les sels métalliques : Guidé par mes recherches électro-chimiques, j'ai suivi une autre marche pour déterminer l'action de ces substances sur les oxides métalliques; j'ai fait réagir immédiatement ces derniers sur le sucre, par l'intermédiaire des terres et des alcalis.

Si l'on traite, à l'aide de la chaleur, par l'eau et la chaux l'hydrate de cuivre nouvellement précipité, l'oxide devient noir et passe probablement à l'état anhydre; mais si l'on ajoute une très-petite quantité de sucre ordinaire, un dixième par exemple du poids de l'hydrate, une portion de l'oxide se dissout et la liqueur prend une couleur bleue, semblable à celle de la dissolution de l'oxide de cuivre dans l'ammoniaque. Le miel et le sucre de lait jouissent de la même propriété, qui paraît propre aux matières sucrées. La potasse et la soude se comportent de même que la chaux, seulement leur faculté dissolvante est plus forte; la baryte et la strontiane ne possèdent cette propriété qu'à un degré très-faible; ainsi la potasse, la soude et la chaux, jouissent donc de la propriété de dissoudre même à froid le deutoxide de cuivre, quand elles se trouvent en contact avec une matière sucrée. Voilà un caractère tranché qui sert à reconnaître cette matière dans une solution de composés organiques.

La gomme est loin de produire un effet semblable,

comme nous allons le voir. Les alcalis et les terres ne précipitent pas la dissolution de gomme dans l'eau; mais l'on ajoute du deutoxide de cuivre à l'état d'hydrate, il se forme aussitôt un précipité floconneux blanc de gomme et d'oxide de cuivre. Si l'on ajoute suffisamment d'oxide, on peut précipiter par ce moyen toute la gomme : c'est sous l'influence de la potasse que cet effet se produit. Quand la dissolution renferme en outre une petite quantité de matière sucrée, celle-ci réagit aussitôt sur l'excès d'oxide de cuivre, le dissout et colore en bleu la dissolution. Cette propriété de la gomme, qui diffère essentiellement de celle du sucre, dans les mêmes circonstances, nous fournit un moyen très-simple de reconnaître la présence de l'une et de l'autre dans une dissolution composée de produits organiques. On commence par dissoudre dans le liquide un excès de potasse, puis on ajoute du deutoxide de cuivre également en excès, qui précipite toute la gomme : dans le cas où il y a une matière sucrée, la dissolution se colore aussitôt en bleu; par exemple, le mucilage que l'on obtient par une décoction de farine de graine de lin, donne par la potasse et l'hydrate de cuivre un précipité analogue à celui de la gomme et de l'hydrate de cuivre, et la dissolution se colore légèrement en bleu, comme si elle renfermait un peu de matière sucrée. Cette dernière réaction est-elle due au mucilage que renferme la graine de lin ? Je ne le pense pas, car ce mucilage, quand il est isolé des autres substances contenues dans la graine, ne jouit pas de la propriété de dissoudre de l'oxide de cuivre, par l'intermédiaire de la potasse. Il paraîtrait, d'après cela, que la décoction de graine de lin renferme une petite

quantité de matière sucrée. M. Vauquelin, dans l'analyse qu'il a faite de la graine de lin, n'a pas fait mention de matière sucrée; cette substance s'y trouve peut-être en si petite quantité, qu'il fallait une réaction très-sensible pour en constater la présence. Le procédé que je viens d'indiquer, en raison de sa sensibilité et de la facilité avec laquelle on le met en pratique, pourra être de quelque utilité aux botanistes et à la chimie organique. Les résultats que je viens d'exposer s'obtiennent à la température ordinaire; mais si l'on soumet les dissolutions à l'action de la chaleur, les effets changent.

Prenons une dissolution de sucre de canne, de potasse et de deutoxide dans l'eau, dans des proportions telles que le sucre et la potasse soient 4 ou 5 fois plus considérables en poids que le deutoxide, la couleur bleue change aussitôt que l'ébullition commence; elle devient verte, vert jaune, jaune rouge, puis rouge; tout le deutoxide est alors changé en protoxide qui n'éprouve plus aucun changement, quelle que soit la durée de l'ébullition. Si l'on ajoute successivement de l'oxide de cuivre jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de protoxide, on parvient à décomposer entièrement tout le sucre, et il ne reste plus dans la dissolution que du carbonate de potasse et une petite quantité d'acétate de la même base, comme on pouvait le prévoir en raison des observations électro-chimiques exposées précédemment. On reconnaît la présence de l'acide acétique en versant de l'acide sulfurique sur le résidu de la dissolution évaporée à siccité. Le sucre de lait se comporte à froid comme le sucre ordinaire, à l'égard du cuivre et de la potasse; mais si l'on traite la dissolution par la chaleur, l'oxide de cuivre

passe à l'état de protoxide, puis est réduit à l'état métal lique ; effet que l'on n'obtient jamais avec le sucre de canne : outre les différences entre les propriétés chimiques, qui existent entre les deux substances, celle que je viens d'indiquer peut encore servir à les distinguer l'une de l'autre.

Voulant constater s'il se dégageait ou non de l'alcool pendant la réaction du sucre sur l'oxide de cuivre et l'alcali, à l'aide de la chaleur, j'ai fait l'expérience suivante : la dissolution a été mise dans une cornue au col de laquelle était adapté un ballon, puis soumise à l'ébullition ; il s'est condensé dans le ballon de l'eau qui ne renfermait pas d'alcool.

Les oxides d'or, d'argent et de platine soumis aux mêmes expériences que l'oxide de cuivre, sont réduits à l'état métallique, comme par le procédé de Vogel. Les oxides de fer, de zinc, de cobalt, de nikel, n'éprouvent aucun changement quand on les traite par la potasse et le sucre de lait. Si l'on traite par la chaleur 3 grammes de deutoxide de mercure avec 7 grammes de sucre de lait, 9 de potasse et 10 d'eau, le mercure est réduit à l'état métallique, sous forme de pâte : le métal se trouve alors dans un grand état de division, en raison de l'eau interposée entre ses parties. On peut se servir de cette pâte pour fixer le mercure sur le verre, sans l'intermédiaire de l'étain. Il suffit, pour cela, d'étendre la pâte en couches très-minces et de chauffer légèrement le verre : la chaleur chasse une partie de l'eau, et l'autre partie sert d'intermédiaire entre le verre et le mercure, pour faire adhérer ce dernier. L'adhérence est assez forte pour empêcher qu'un choc un peu fort imprimé au verre ne dé-

tache le métal. Je crois qu'une des causes de l'adhérence doit être attribuée aussi à la présence d'une petite quantité d'oxide de mercure dans le métal; car l'on sait, d'après les expériences de M. Dulong, que le mercure peut adhérer au verre en raison de l'oxide qu'il renferme. On parvient, par le même procédé, à fixer sur le verre les amalgames d'or et d'argent : je n'en fais mention ici, que parce qu'il pourrait se faire qu'on eût besoin de semblables surfaces métalliques, dans des expériences sur la lumière ou la chaleur.

La chaux, la baryte et la strontiane ne se comportent pas comme les alcalis à l'aide de la chaleur, par rapport à l'oxide de cuivre et aux matières sucrées. Nous avons vu que les alcalis font passer l'oxide, suivant la nature de la matière sucrée, à l'état de protoxide ou bien à l'état métallique : la chaux, qui dissout facilement cet oxide par l'intermédiaire des mêmes matières, ne jouit pas de la propriété d'opérer une de ces deux réductions par l'aide de la chaleur; elle détermine un précipité jaune orangé, formé de protoxide de cuivre et de chaux, dont on connaît aisément la nature en le traitant par l'ammoniaque. La baryte et la strontiane donnent lieu également à la formation d'un proto-cuprate de baryte et de strontiane; l'action spontanée produit les mêmes effets, et l'on peut même s'en servir pour accélérer la formation des cristaux de carbonate de chaux; car le deutoxide de cuivre, en passant à l'état de protoxide, cède une partie de son oxigène au carbone; l'acide carbonique se combine alors avec la chaux, et il se précipite sur les parois du vase un proto-cuprate de chaux orangé.

On peut obtenir également du proto-cuprate de potasse et de soude ; je me borne seulement à les indiquer ici, parce que j'ai l'intention de présenter plus tard, avec plus de détails, toutes les circonstances de leur formation.

Les résultats assez nombreux consignés dans ce Mémoire montrent que je cherche, autant qu'il est possible, à appliquer des observations électro-chimiques nouvelles, aux phénomènes chimiques qui peuvent avoir des rapports directs ou indirects avec elles : c'est la seule marche à suivre, je crois, pour découvrir jusqu'à quel point les affinités chimiques sont dépendantes de forces électriques.

Essai analytique *sur la graine de mango.*

Par M. Avequin.

Mangue ou Mango, fruit du manguier ou mangotier, ainsi nommé à Saint-Domingue. (*Mangifera indica*, L. *Mangifera domestica*, Gært., De Fruct.)

Arbre de la famille des Térébinthacées et de la pentandrie monogynie, L. — Ce bel arbre a été apporté des Indes-Orientales dans l'île de Saint-Domingue et dans les autres Antilles, où il est aujourd'hui très-répandu. Son fruit est d'une grosseur qui varie depuis celle du plus gros abricot jusqu'à celle des plus fortes poires de bon chrétien ; il est à peu près oblong, subréniforme, beaucoup plus gros vers le pédoncule, marqué d'un léger sillon longitu-

dinal qui se prolonge jusque vers les trois-quarts du fruit, et s'arrête à une petite éminence qui semble faire ombilic. Sa peau est douce et unie, ordinairement jaunâtre. La partie qui est exposée à l'action de la lumière est d'un beau jaune d'abricot, quelquefois lavée de rose. Lorsque ce fruit est mûr, cette peau s'enlève facilement, et l'on trouve dessous une chair d'un jaune orange, pleine de suc, d'une saveur très-sucrée, acidule, et très-agréable à manger : quelques personnes lui trouvent cependant un goût térébinthinacé. La chair de ce fruit est pleine de longs filamens dirigés dans le sens de sa longueur, et qui le rendent un peu désagréable à manger en le prenant entre les dents. Ces longs fils ligneux sont implantés sur l'enveloppe feutrée qui recouvre la graine ; lorsque ceux-ci sont entièrement débarrassés de la pulpe du fruit, cette enveloppe semble recouverte de filasse blanche. La graine se trouve sous cette enveloppe feutrée ; elle a absolument la forme d'un rein, elle est plus aplatie que le fruit qui la produit. Cette graine est recouverte en entier par l'arille, espèce de peau blanche semblable à du parchemin. La pellicule de la graine est grisâtre, mouchetée de blanc ; elle a, ainsi que la graine, une saveur désagréable, stiptique, analogue à celle du marron d'Inde (*Æsculus hippocastanum*). C'est cette graine qui fait le sujet de l'exame dont il va être question plus bas.

Le Mango contient du sucre cristallisable en très-grande quantité ; il contient aussi de l'acide citrique et de la gomme.

Le principe aromatique qui réside dans la peau de ce fruit est très-fugace, et ne monte pas à la distillation.

Une graine de mango, coupée avec un couteau, laisse sur la lame de ce dernier une couleur bleue très-intense.

Cette même graine, touchée avec une goutte de sulfate de peroxide de fer, donne une belle couleur bleue.

Touchée avec une goutte de solution alcoolique d'iode, elle prend une couleur d'un bleu violâtre.

Avec ces données, j'ai procédé à l'analyse comme il suit :

Cinq livres et demie de graines de mango, râpées fin, à l'état frais, furent soumises à l'action d'une forte presse; elles rendirent quatorze onces de suc de couleur rousse, très-âpre et rougissant fortement le papier de tournesol. Ce suc fut filtré de suite et mis sur un feu doux, dans une capsule de porcelaine; il s'y fit, par l'action de la chaleur, un coagulum peu abondant. Ce précipité floconneux fut recueilli sur un filtre et desséché complètement; il pesait 18 grains.

Le marc retiré de la presse, fut mis à sécher dans une étuve chauffée à 30°. Les cinq livres et demie de pulpe ci-dessus furent réduites à trois livres douze onces par une dessication parfaite. Ainsi desséchée, cette pulpe fut traitée de la manière suivante.

Traitement du marc par l'eau distillée.

La pulpe des graines de mango, après avoir été desséchée comme il vient d'être dit, fut épuisée de tout principe soluble par des macérations réitérées dans l'eau distillée; après chaque macération, le marc fut mis à la presse; il fut ensuite mis à l'étuve et desséché complètement. On le mit de côté pour être le sujet d'un examen ultérieur.

Les produits de toutes ces macérations furent réunis et filtrés ; le perchlorure de mercure y occasionait un précipité blanc. Le liquide fut mis sur un feu doux et porté jusqu'à ébullition ; il s'y forma quelques flocons déliés qui restèrent divisés dans la masse du liquide ; on laissa refroidir et déposer ; on décanta, et le précipité fut recueilli sur un filtre. Bien desséché, il pesait *quatre grains*.

On fit évaporer la masse de ce liquide jusqu'au quart ; on y réunit le suc extrait par la pression, et l'évaporation fut continuée au bain-marie et amenée en consistance de sirop très-cuit.

Essayé par les réactifs ci-dessous, il présentait les caractères suivans : La solution de colle forte donne un précipité peu abondant, mais qui se rassemble par l'agitation du tube de verre et forme une masse tenace, élastique.

Le sulfate de peroxide de fer y occasionne instantanément un précipité bleu des plus intenses.

Il rougit fortement le papier de tournesol.

L'alcool absolu y détermine de suite un précipité floconneux blanchâtre.

La masse du liquide, ainsi rapprochée, pesait trois livres ; le vase où s'était faite l'évaporation fut retiré de dessus l'eau bouillante et mis dans des conditions favorables à la cristallisation ; après un repos de quatre jours, il s'était formé une couche de cristaux de l'épaisseur de plus d'un demi-pouce, qui recouvrait le fond et les parois du vase où s'était fait le refroidissement du liquide. On décanta le liquide surnageant, on laissa égoutter pendant 48 heures, après quoi la masse cristal-

line fut mise à l'étuve et desséchée complètement. Elle pesait *cinq onces et demie*.

Les eaux-mères ci-dessus furent rapprochées à une douce chaleur et mises de nouveau à cristalliser ; après quatre jours de repos, elles donnèrent de nouveaux cristaux qui pesaient *une once* 4 *gros* 36 *grains*, après avoir été bien desséchés.

La matière extractive gommeuse, qui contenait encore beaucoup d'acide gallique, après avoir donné déjà plus de sept onces de cristaux grisâtres dans les deux cristallisations précédentes, avait les propriétés suivantes :

Elle était brune ;

Elle avait la consistance de sirop très-concentré ;

Elle avait l'odeur de mélasse ;

L'alcool absolu y déterminait un précipité blanc floconneux très-abondant.

Elle fut traitée comme il suit :

Cette eau-mère fut délayée dans six livres d'alcool à 36° ; il s'y fit instantanément un précipité abondant de gomme et de tannin ; on fit chauffer jusqu'à ébullition ; on laissa déposer pendant 48 heures et on tira à clair.

Le précipité gommeux ci-dessus retenait encore beaucoup d'acide gallique ; il fut traité avec deux livres d'alcool à 36° bouillant, à six reprises différentes, et avec un nouvel alcool pour chaque traitement, ou plutôt jusqu'à ce qu'il fût totalement épuisé et qu'il cessât de donner de l'acide gallique. Il est essentiel d'employer de l'alcool fort pur pour ces divers traitemens et de le faire bouillir sur le précipité gommeux ; les dernières portions d'acide adhèrent très-intimement à la matière gommeuse.

Tous ces alcools furent réunis et soumis à la distilla-

tion pour retirer la majeure partie de l'alcool employé. il resta au fond du bain-marie un liquide coloré en roux; l'évaporation de ce liquide fut continuée à l'étuve, et il fut remis de nouveau à cristalliser. Dans l'espace de cinq à six jours, il s'était formé une couche de cristaux sur les parois de la capsule de verre; ces cristaux étaient un peu colorés par de la matière extractive; lavés et séchés, ils pesaient *sept gros et demi.*

Les eaux-mères furent rapprochées de nouveau et traitées une troisième fois par quatre livres d'alcool fort pour en précipiter les dernières portions de gomme qui s'opposaient à la cristallisation de l'acide. L'alcool ayant été retiré par la distillation, et l'extrait convenablement concentré, donna de nouveau de l'acide gallique, après un repos de vingt jours. Dans cette dernière cristallisation, les eaux-mères s'étaient prises en masse. Cette masse fut retirée de la capsule, enfermée dans un morceau d'étamine serrée et soumise à l'action lente et graduée d'une forte presse, convenablement disposée à cet effet. Toutes les eaux-mères s'en écoulèrent peu à peu; douze heures après, la masse cristalline fut retirée de la presse; elle était friable et pouvait être facilement réduite en poudre. Ce produit pesait *quatre gros et demi.*

La masse totale de l'acide gallique brut que j'avais obtenu jusqu'alors des cinq livres et demie de graines de Mango fraîches était de 8 *onces* 4 *gros et demi.* Cet acide était un peu coloré en roux, couleur de sucre brut.

Les eaux-mères retenaient encore de l'acide gallique, mais il n'était plus possible de l'obtenir par la cristallisation; elles contenaient aussi du tannin; la solution de colle de poisson y occasionait un précipité qui se prenait

en masse élastique et tenace; elles contenaient, en outre, un peu de matière sucrée et de principe colorant jaune. Elles furent réunies au produit du traitement alcoolique du marc, et dont il sera question plus loin.

Le tannin que l'on trouve ici dans les eaux-mères provenant des traitemens alcooliques, avait été dissous par l'alcool un peu affaibli lors de la précipitation de la matière gommeuse contenue dans l'extrait aqueux. L'alcool à 30° peut dissoudre une certaine quantité de ce corps.

Le précipité de matière gommeuse et de tannin mentionné plus haut, après avoir subi les traitemens alcooliques ci-dessus, fut desséché à une chaleur de 28 à 30°; il fut ensuite dissous dans l'eau distillée et la solution ramenée de nouveau en consistance de mélasse. En cet état, essayée par une solution de colle forte, elle donna de suite un précipité qui se réunit en masse élastique. Évaporée jusqu'à siccité, la masse pesait 2 *onces* 4 *gros* 48 *grains*.

Pour séparer le tannin de la gomme je fis dissoudre la masse ci-dessus dans huit onces d'eau distillée; j'y ajoutai peu à peu de l'acide sulfurique coupé de moitié son poids d'eau, jusqu'à ce qu'il cessât de s'y former un précipité; ce précipité fut recueilli sur un filtre, lavé à l'eau aiguisée d'acide sulfurique et séché. Il pesait 36 *grains*. Il restait par conséquent 2 *onces* 4 *gros* 12 *grains* pour la matière gommeuse.

Le marc, épuisé par l'eau distillée et desséché parfaitement, fut repris par l'alcool.

Traitement par l'alcool.

Le marc ci-dessus fut soumis à l'action de l'alcool à 36°; d'abord à la température de l'atmosphère, c'est-à-dire de 22 à 26°. L'alcool fut ensuite porté à l'ébullition et le marc soutenu en digestion dans le même alcool bouillant, pendant 12 heures; on renouvela ainsi les digestions alcooliques jusqu'à épuisement de toute matière soluble dans ce véhicule, après quoi le marc fut séché à l'étuve.

L'alcool qui avait servi à ces digestions ainsi que les décoctés bouillans furent réunis, filtrés et introduits dans un appareil distillatoire, pour retirer la majeure partie de l'alcool employé. Le produit resté au fond du bain-marie fut mis dans un vase de verre et laissé en repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, il s'était formé à la partie supérieure du liquide alcoolique faible une couche de matière d'apparence graisseuse, d'un jaune foncé, un peu verdâtre, de la consistance de suif de mouton; cette matière grasse fut enlevée et liquéfiée à une douce chaleur. Après avoir été purifiée par des lotions à l'eau bouillante, elle fut filtrée à travers le papier-joseph dans le bain-marie d'un alambic recouvert de son chapiteau; par le refroidissement, elle se cristallisa en aiguilles extrêmement déliées, sous forme de houppes soyeuses de la plus belle apparence. Cette cristallisation se forme si rapidement que l'on n'en peut suivre la marche à l'œil. Si on laisse refroidir la masse dans un verre à pied, ou dans un large tube de verre, ces aiguilles viennent se fixer contre les parois du verre, et

présentent l'apparence du moiré métallique lorsque la masse est entièrement refroidie.

Cette matière grasse a la propriété de se dissoudre, en toutes proportions, à chaud, dans l'alcool absolu, dans l'éther sulfurique, dans l'acide acétique du poids spécifique de 1,063, et de se cristalliser par le refroidissement. L'alcool à 22° et l'acide acétique coupé de moitié son poids d'eau n'en dissolvent que de faibles quantités.

Cette matière grasse n'était pas à l'état de pureté; elle était unie à une substance résineuse qui lui donnait la couleur jaune-verdâtre. Ces deux substances furent séparées l'une de l'autre par la cristallisation dans l'alcool à 36°. La substance cristallisable fut obtenue à l'état de blancheur parfaite après plusieurs cristallisations réitérées dans de nouvel alcool. Elle pesait 2 *onces demi-gros*.

Cette substance est insipide, inodore;

Elle est fusible à 70°;

Fondue, elle cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes entrelacées;

Elle se dissout dans l'alcool absolu bouillant, en toutes proportions, et cristallise par le refroidissement en aiguilles qui se groupent en forme de mamelons;

Elle est insoluble dans l'eau;

Elle rougit le papier de tournesol humide, et sa solution dans l'alcool un peu affaibli rougit la teinture de tournesol;

Elle est parfaitement soluble dans les huiles et les corps gras;

Elle s'unit aux bases salifiables et forme des sels bien caractérisés (des savons);

Elle brûle à la manière de la cire sous forme de bougie et donne une belle lumière blanche.

Cette substance a tous les caractères physiques et chimiques de l'acide stéarique. L'acide stéarique existe donc tout formé dans la nature.

La résine verdâtre mentionnée plus haut, et restée en solution dans l'alcool qui avait laissé déposer la matière cristalline blanche, ne fut obtenue que par l'évaporation de ce même alcool. Elle avait une consistance qui tenait le milieu entre la térébenthine et l'axonge; elle avait une odeur faible *sui generis* que je ne puis comparer à aucune odeur connue. Cette espèce de résine est de même nature que celle que l'on trouve dans le bois et dans l'écorce du Mangotier. Elle pesait *deux gros*.

La partie extractive alcoolique restée dans le vase, et d'où on avait extrait la matière grasse ainsi que la résine ci-dessus, était très-colorée en roux; elle avait une saveur acide et stiptique; elle rougissait fortement le papier de tournesol; convenablement rapprochée, elle donnait un précipité abondant avec la solution de gélatine. Elle contenait encore de l'acide gallique, du tannin et une matière résinoïde. Ce liquide coloré fut évaporé à 30° de chaleur, jusqu'en consistance de miel; on versa sur la masse une livre d'eau distillée bouillante et on délaya bien le tout. L'eau se troubla fortement et laissa déposer une matière résinoïde brune qui après avoir été desséchée pesait 2 *gros* 48 *grains*. Cette matière se montre sous la forme de petites écailles brunes, brillantes et très-fragiles; elle est en tout semblable à la résine de quinquina. Cette matière est très-soluble dans

l'alcool à 36°, dans l'éther sulfurique, dans l'acide acétique fort.

L'eau de lavage qui avait laissé déposer cette matière résinoïde et qui avait dissous l'acide gallique et le tannin fut réunie aux eaux-mères dont il a été question plus haut. Le tout fut évaporé à une douce chaleur et amené jusqu'à siccité. Je versai dessus deux livres d'alcool marquant 40° à l'aréomètre centigrade de Gay-Lussac et je fis chauffer jusqu'à ébullition. L'alcool dissolvit la matière extractive, l'acide gallique, et laissa le tannin inattaqué; ce dernier, bien desséché, pesait 2 *gros* 12 *grains*.

L'alcool qui avait servi à ce traitement fut retiré par la distillation; la matière extractive, enlevée de la cornue et rapprochée convenablement, ne me donna point d'acide gallique cristallisé, par un repos assez long, mais elle en était saturée. D'après la solubilité de cet acide dans l'eau, deux gros d'acide devaient y être contenus. Cette masse composée d'extractif, de sucre incristallisable, de matière colorante jaune et d'acide gallique, privée de toute humidité, pesait 4 *onces* 2 *gros*.

Traitement du marc par l'éther sulfurique.

Après le traitement alcoolique ci-dessus et la parfaite dessication à l'étuve, le marc fut mis en macération dans l'éther sulfurique à 62°. Il fut épuisé par les macérations et par des digestions de tout principe soluble dans ce véhicule; le liquide éthéré était d'une couleur légèrement ambrée; il fut soumis à la distillation pour retirer la majeure partie de l'éther. Après délutation et refroi-

dissement, je trouvai dans la cornue une substance grasse de la consistance de l'axonge, de couleur légèrement citrine. Cette substance fut lavée avec de l'alcool à 36° pour lui enlever la matière colorante. Après avoir été purifiée par plusieurs lavages alcooliques, elle était de la blancheur du suif de mouton.

Cette matière grasse est fusible à 30°; après être fondue, elle peut rester à l'état liquide pendant plusieurs jours, à une température de 20 à 25°, avant que de se reprendre en masse.

Elle est très-soluble dans l'éther sulfurique à chaud;

Elle est insoluble dans l'alcool rectifié;

Elle se fond dans la bouche à la manière du beurre de cacao;

Elle brûle comme le suif sous forme de bougie;

Cette substance est de même nature que le beurre de cacao.

J'ai obtenu aussi le beurre de mango en traitant directement la graine en poudre, par l'eau chauffée à 50°; mais on n'en retire, par ce moyen, que de très-faibles quantités. Le beurre que j'ai obtenu ainsi était de la plus grande blancheur; il avait l'odeur du meilleur beurre frais de Gournay. Le marc, après une infusion prolongée pendant deux ou trois jours, prend lui-même une odeur très-marquée de beurre frais.

Extraction de l'amidon.

Le marc, après le traitement par l'eau, par l'alcool et l'éther, fut lavé sur un tamis de soie fine avec de l'eau distillée pour en extraire l'amidon; après les lavages

nécessaires pour la purification de ce dernier et sa dessication à l'étuve, il pesait 32 *onces* 4 *gros*; c'est un peu plus de moitié du poids de la graine sèche. Ce résultat vient à l'appui de recherches que j'avais précédemment faites sur la quantité d'amidon contenue dans cette graine. Ces recherches avaient été faites sur la graine fraîche; j'avais toujours obtenu six onces d'amidon par livre de graines, et une livre de graines fraîches râpées perd six onces par la dessication, terme moyen.

Les eaux qui avaient servi à l'extraction et au lavage de la fécule amylacée ci-dessus, furent évaporées et réunies au produit du traitement aqueux précité de la graine de mango.

Après la séparation de la fécule amylacée, le marc fut mis de nouveau à l'étuve et desséché complètement; son poids était de 5 *onces* 1 *gros* 36 *grains*. Ce n'était plus que de la fibre ligneuse.

Il résulte de l'examen ci-dessus que cinq livres et demie de graines de mango, à l'état frais, contiennent les substances suivantes et dans les proportions indiquées ci-après.

Ces cinq livres et demie de graines fraîches représentent quatre livres de ces *mêmes graines à l'état sec*.

	Onces.	Gros.	Grains.
1°. Albumine végétale.	»	»	22
2°. Acide gallique.	8	6	36
3°. Tannin.	»	2	48
4°. Amidon.	32	4	»
5°. Gomme.	2	4	12
6°. Matière grasse (acide stéarique) soluble à chaud dans l'alcool, l'éther sulfurique, l'acide			

	Onces.	Gros.	Grains.
acétique, et cristallisant par le refroidissement.	2	»	36
7°. Résine verte.	»	2	»
8°. Matière résinoïde brune.	»	2	48
9°. Beurre.	1	4	18
10°. Matière extractive soluble dans l'eau et dans l'alcool à 36°, composée de sucre incristallisable.			
11°. Matière extractive.	4	»	»
12°. Principe colorant jaune.			
Acide gallique (1).			
13°. Fibre ligneuse.	5	1	36
14°. Eau.	25	2	»
15°. Perte.	5	1	32
Total.	5 livres.	8 onces.	

Procédé pour extraire l'acide gallique des graines de mango.

On prend une livre de graines de mango réduites en poudre passée au tamis de crin serré; on la fait digérer dans quatre livres d'eau pendant 12 heures. L'eau doit être portée à 50° au plus (2). On filtre, on fait une seconde infusion semblable à la première avec deux livres

(1) La matière extractive ci-dessus pesait 4 onces 2 gros, comme on l'a vu plus haut; les deux gros d'acide gallique qui y étaient unis en ont été distraits et reportés sur la masse qui, étant de 8 onces 4 gros 36 grains, forment ensemble la somme totale de 8 onces 6 gros 36 grains d'acide gallique.

(2) Il faut bien se garder de jeter de l'eau bouillante sur la graine de mango en poudre, parce que l'on ferait de la

d'eau ; on soumet le marc à la presse ; on réunit les liqueurs ; on fait évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une livre de liquide environ. On prend deux blancs d'œufs battus dans huit onces d'eau ; on y ajoute cette eau albumineuse ; on laisse déposer ; on filtre et on fait évaporer jusqu'en consistance de mélasse. On verse ce produit dans trois livres d'alcool à 36° que l'on agite fortement avec une baguette de verre à l'instant que l'on fait le mélange. On laisse déposer pendant 12 heures, après quoi on filtre. On introduit cet alcool dans un appareil distillatoire et on pousse la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste que six onces de liquide ; on met en repos ; 48 heures après l'acide est cristallisé. On recueille les cristaux qui se sont formés, on les fait égoutter ; on les fait redissoudre dans s. q. d'eau distillée ; on ajoute un huitième de leur poids de charbon animal préalablement traité par l'acide hydrochlorique et soigneusement lavé ; on fait bouillir pendant 10 minutes ; on filtre, et, par une évaporation convenablement ménagée, on obtient de nouveaux cristaux. On les fait égoutter sur un filtre de papier et on les fait sécher à l'étuve à une chaleur douce. En suivant ce procédé, on obtient l'acide gallique avec la plus grande facilité et parfaitement blanc.

Cet acide est infiniment plus facile à extraire de la graine de mango que de la noix de galle, et l'on obtient un produit beaucoup plus abondant qu'avec cette dernière.

---

colle. Cette substance contient moitié de son poids d'amidon.

Procédé pour extraire l'acide gallique de la graine de mango sans employer l'alcool.

On fait infuser dans quatre livres d'eau une livre de graines de mango réduites en poudre ; on fait deux ou trois infusions semblables afin d'épuiser la poudre ; on soumet le marc à l'action de la presse ; on filtre ces infusions ; on les fait évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une livre de liquide. On prend deux blancs d'œufs battus dans huit onces d'eau ; on ajoute cette eau albumineuse au produit de l'évaporation. On laisse déposer ; on filtre ; on fait évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste que six onces de liquide. On met en repos pendant trois ou quatre jours ; au bout de ce temps, l'acide est cristallisé et pris. On fait égoutter pendant 24 heures ; on recueille les cristaux qui sont un peu salis par de la matière extractive ; on les lave avec un peu d'eau que l'on décante promptement ; on traite ces cristaux par un huitième de leur poids de charbon animal et l'on fait cristalliser de nouveau.

L'acide obtenu de cette manière est très-légèrement coloré en jaune ; une seconde cristallisation suffit pour l'amener à l'état de blancheur parfaite.

Je n'ai pu obtenir l'acide ellagique en traitant la graine de mango selon le procédé mis en usage pour l'extraire de la noix de galle. Cet acide n'est probablement qu'un produit de la décomposition du tannin ; et le tannin, comme on l'a vu, n'existe qu'en très-faible quantité dans la graine de mango.

Une graine de mango retirée de son enveloppe feutrée pèse cinq gros, terme moyen, à l'état frais.

La pellicule qui recouvre la graine et l'enveloppe de parchemin (arille) qui la recouvre aussi en entier, forment ensemble un seizième du poids de la graine.

Une demi-once de poudre de graines de mango forme un bon empois avec 5 onces d'eau bouillante.

Remarques sur l'amidon de graines de mango et sur la matière grasse contenue dans cette graine.

L'amidon de graines de mango est d'une extraction facile; les graines fraîches se râpent aisément. Extrait par l'eau ordinaire, il est très-blanc d'abord, mais il se colore promptement en gris verdâtre par l'action de l'oxigène de l'air sur les gallates qui se forment. Cet effet a surtout lieu si l'eau dont on se sert contient en dissolution des sels calcaires, des sels de potasse ou de soude; et plus on multiplie les lavages, plus cette couleur augmente d'intensité. Les eaux qui servent aux lavages prennent elles-mêmes une teinte verdâtre, couleur de solution de sulfate de fer concentrée; cet effet a également lieu avec l'eau distillée, mais il est moins marqué. Voyant qu'il m'était impossible, par aucun moyen, de ramener cet amidon à l'état de blancheur, son état primitif dans la graine de mango, j'employai l'alcool à 36° pour délayer et laver la pulpe sur le tamis de soie, et je me servis également de ce même véhicule pour les lavages subséquens. Ce moyen me réussit parfaitement, mais il est bon de séparer promptement du dépôt féculent qui a lieu l'alcool qui a servi à délayer la pulpe sur le tamis, surtout après le premier lavage; l'alcool doit être filtré de suite; un contact d'une heure suffit pour

colorer l'amidon, et il n'est plus possible de le décolorer par de nouvelles macérations alcooliques, ni par aucun autre moyen. Plus ce travail est fait rapidement, plus l'amidon est blanc. Le succès dépend entièrement des soins qu'on y apporte.

Une livre de graines de mango fraîches, mondées de leur pellicule, m'a toujours donné, terme moyen, après un grand nombre d'essais, cinq onces six gros d'amidon pur et très-blanc.

L'amidon de graines de mango, extrait à l'eau, les graines étant mondées de leur pellicule, se colore promptement en gris verdâtre, comme je l'ai dit plus haut ; à l'état sec, cet amidon a un aspect terne et comme imprégné d'un corps gras ; cet état me fit présumer qu'il pouvait être associé à une matière grasse dans la graine de mango, et en retenir une portion après son extraction. Pour me convaincre de ce fait, je mis cet amidon en digestion dans l'éther sulfurique, dans une étuve chauffée à 40° ; l'éther se colora de suite en jaune ; je le laissai en digestion pendant 24 heures ; au bout de ce temps, je retirai l'éther par la distillation. Je trouvai dans la cornue, après refroidissement, une substance grasse de couleur citrine, de la consistance de suif. Je ferai remarquer ici que cette couleur jaune-citron n'est point celle du beurre de mango pur, car lorsque cette graine a été épuisée par les macérations alcooliques et qu'elle est ensuite traitée par l'éther, la matière grasse que l'on obtient est de la blancheur du suif de mouton. Le beurre de mango n'est soluble dans l'alcool ni à froid ni à chaud. J'ai fait macérer dans l'alcool à 35°, à six reprises différentes, une portion de cette fécule amylacée

unie à la matière grasse, dans le but de la décolorer ; je l'ai épuisée par ce véhicule qui n'a dissout qu'une résine verdâtre qui y est unie aussi, et qui n'a nullement dissout la matière butyreuse ci-dessus. J'ai fait sécher cette fécule grise ; je l'ai délayée et lavée sur un tamis de soie fin, en la malaxant avec de l'eau distillée ; la fécule amylacée a passé à travers les mailles du tamis, et une portion de la matière butyreuse est restée dessus. Cette espèce de beurre que j'ai obtenu ainsi était de la blancheur et de la consistance de l'axonge.

Après l'extraction de cette matière grasse par l'éther et de nouvelles macérations à l'eau distillée, cette fécule amylacée a conservé sa couleur grise ; les macérations alcalines, les lavages au chlore, au chlorure de chaux, ont été employés en vain. Cette fécule amylacée, extraite à l'eau, a résisté à tout mode de blanchîment.

L'acide gallique adhère si intimement à l'amidon de mango, qu'après un grand nombre de macérations de ce même amidon, dans l'eau distillée, dans l'alcool à 36°, dans l'éther sulfurique, et de nouvelles macérations aqueuses, il s'y retrouve encore, et il est facile de constater sa présence par les réactifs chimiques.

Procédé pour préparer l'encre avec la graine de Mango.

Prenez poudre de graines de mango........ 4 onces ;
Bois de Campêche râpé...................... 4 onces ;

Versez dessus 3 livres d'eau chauffée à 40°, et laissez infuser pendant 24 heures ; coulez à travers une étoffe de laine et mettez le marc à la presse ; laissez déposer et décantez. Faites fondre dans cet infusum :

Gomme arabique concassée......... 1 once et demie;
Sulfate de fer......................... 1 once et demie;

Agitez de temps en temps jusqu'à solution parfaite; ajoutez-y 24 gouttes d'huile volatile de girofle ou de lavande pour la préserver de la moisissure.

Cette encre ne le cède en rien à celle faite avec la noix de galle.

Port-au-Prince (île de Saint-Domingue), 30 mars 1831.

CONSIDÉRATIONS *sur la cause des Eruptions volcaniques.*

PAR M. GUIBOURT.

DANS un article sur les *eaux minérales*, inséré dans le 6e volume du *Dictionnaire de Médecine et de Chirurgie pratiques*, j'ai attribué la chaleur des eaux thermales à ce que les eaux pluviales et autres condensées sur les montagnes pénètrent en partie dans les profondeurs de la terre par les fissures dont elle est remplie; s'y échauffent en raison de la température toujours croissante des couches centrales, et reviennent ensuite à la surface, en conservant d'autant plus de la chaleur acquise que la route de retour est plus directe et plus à l'abri du mélange des eaux supérieures. Dans ce même article, j'ai émis l'opinion que les eaux pénétrantes, se trouvant soumises à une pression d'autant plus forte qu'elles s'enfoncent davantage, devaient de plus en plus tendre à s'ouvrir un passage vers le centre de la terre, et qu'il pouvait enfin leur arriver d'atteindre les couches incandescentes du globe. Alors mettant en jeu la force

immense due à la vaporisation de l'eau, j'ai attribué à cette cause, soit les *tremblemens de terre*, lorsque l'effort n'est pas suffisant pour briser la croûte solide superposée; soit les *éruptions volcaniques*, lorsque ce dernier effet avait lieu; déterminé surtout parce que déjà de précédens ébranlemens auraient rendu le déchirement plus facile. Sans exclure formellement le résultat auxiliaire des réactions chimiques, la cause toute mécanique que je viens de signaler me semblait propre plus que toute autre à répondre, par sa simplicité, sa généralité et sa puissance, à l'homogénéité, la généralité et la grandeur des phénomènes volcaniques. J'expliquais alors la situation habituelle des volcans près des bords de la mer, et très-souvent au sein même de l'Océan, par la plus grande proximité de l'eau et par sa masse toujours agissante; ce qui n'empêche pas que des facilités particulières du terrain, jointes à l'augmentation de pression, ne puissent compenser, au milieu même des continens, la plus grande distance des sources de l'eau. Enfin je me rendais compte de l'intermittence des éruptions volcaniques, en remarquant que l'ébranlement, d'abord peu marqué, des premières couches, favorisait l'arrivée de l'eau, rassemblée peut-être en masses considérables dans des cavités un peu supérieures; que cette eau, tombant sur une couche incandescente, devait déterminer l'éruption, qui se continuait un certain temps par l'afflux de l'eau supérieure, jusqu'à ce qu'enfin (et tôt ou tard cela doit arriver) un bouleversement vînt obstruer le cours de l'eau, et interposer entre lui et le foyer volcanique une épaisseur plus ou moins considérable de matière solide. Alors l'éruption s'arrêtait; mais

l'eau, s'amassant de nouveau au-dessus de l'obstacle, devait le pénétrer peu à peu, le dissolvait peut-être, et plus tôt ou plus tard s'y faisait jour ; alors l'éruption recommençait.

Telles étaient mes idées sur ce sujet, lorsque les soumettant à un nouvel examen, à l'occasion d'un ouvrage très-intéressant, récemment publié par M. Girardin, professeur de chimie à Rouen (1), je n'ai pas tardé à en reconnaître l'insuffisance, qui consiste en ce que l'eau, la supposât-on parvenue jusqu'aux couches incandescentes du globe, serait impuissante, par la seule force élastique, pour en soulever la croûte solide. Mais d'abord l'eau *liquide* peut-elle pénétrer jusqu'à ces couches? c'est ce qu'il s'agit d'examiner.

D'après Fourier, guide le plus sûr en semblable matière, la température du globe augmente de un degré centigrade pour 32 mètres de profondeur environ (*Ann. Chim. Phys.*, t. 27, p. 138). En partant de cette donnée, ne peut-on pas connaître l'état de l'eau dans les profondeurs de la terre, en comparant l'effet produit sur elle par les deux forces opposées de la pression et du calorique?

Suivant M. OErsted (mêmes *Annales*, t. 22, p. 196), une pression égale à celle de l'astmosphère (ou à 10,31 mètres d'eau) fait éprouver à l'eau une diminution de volume de 0,000045 ; d'où il suit qu'une pression égale à 3 atmosphères, ou à 30,93 mètres d'eau, comprime l'eau de 0,000135.

---

(1) *Considérations générales sur les volcans, et Examen critique, etc.* Paris, 1831.

En partant de la table des densités de l'eau donnée par M. Biot dans son *Traité de Physique*, je trouve que la densité de l'eau à 10 degrés centigrades est de 0,9998041 et de 0,9997148 à 11 degrés. Or, les volumes étant en raison inverse des densités, si le volume à 10 degrés est 1, celui à 11 degrés sera 1,0000893, c'est-à-dire que, à la température de 10 degrés, une élévation de 1 degré ne dilate l'eau que de 0,0000893.

La diminution de volume éprouvée par l'eau qui s'enfonce de 31 mètres dans la terre, l'emporte donc sur la dilatation causée par le calorique de 0,0000457; et comme il résulte des lois du refroidissement que l'accroissement de calorique devient moins rapide à mesure que la profondeur augmente, il me paraît certain que jamais, à quelque température qu'on suppose l'eau parvenue dans les profondeurs de la terre, elle ne se trouvera réduite en vapeur, tant qu'elle ne sera soumise qu'à ces deux seules conditions : sa propre pression et la température du lieu.

La force qui retient l'eau liquide à d'aussi hautes températures doit être immense, et cependant elle est nécessairement inférieure à celle qui pourrait soulever la croûte du globe; cela résulte du fait même que nous admettons, qu'elle y a pénétré. Pour briser cette résistance, il faut donc qu'une cause étrangère, et qui *n'agisse pas toujours*, vienne se joindre à la force élastique de l'eau; une fois le repos détruit et la résistance surmontée, l'eau vaporisée use de toute son énergie, et l'explication des éruptions volcaniques, telle que je l'ai donnée d'abord, reçoit son application.

Maintenant quelle est cette cause fortuite qui vient

ajouter à la force permanente, mais insuffisante, de l'eau? Je présume que c'est une action chimique.

Le célèbre Davy, envisageant que les feux des volcans se présentent avec tous les phénomènes qui indiquent une action chimique très-intense, et que les produits qui en résultent sont des mélanges terreux dans un état de fusion et de vive incandescence, plus de l'eau et des matières salines, regarde comme très-naturel de penser que les éruptions volcaniques sont produites par l'action de l'eau de la mer sur les métaux des terres et des alcalis, placés à une certaine profondeur dans le sein de la terre. Mais comme il résulte de ses propres observations sur les laves incandescentes du Vésuve (*Annals*, t. 38, p. 133) qu'aucune portion de ces corps n'arrive à la surface de la terre à l'état métallique, il pense que l'air atmosphérique pénètre également jusque dans les grandes cavités souterraines où se passe la réaction, et complète la combustion des métaux avant leur sortie du sol. On voit, par cette courte exposition, que Davy ne plaçait pas nécessairement le foyer des phénomènes volcaniques à une très-grande profondeur, puisqu'il attribue la fusion des laves au seul calorique résultant de la combustion. Cependant il termine en disant que si l'on admet la fluidité ignée du noyau du globe, l'explication des feux volcaniques sera encore plus simple; ce qui peut faire supposer qu'en parlant ainsi, il avait en vue une explication de la nature de celle que j'ai donnée d'abord.

Antérieurement à Davy, M. Gay-Lussac avait considéré l'action volcanique d'une manière beaucoup plus approfondie (*Ann.*, t. 22, p. 415). Le Mémoire de ce savant me paraît même tellement important que j'en

produirai ici un extrait détaillé, autant pour en donner une idée plus exacte que celle qu'on en pourrait prendre dans l'ouvrage de M. Girardin, que pour m'appuyer des nombreux rapports qui existent entre sa manière de voir et celle que j'ai développée.

D'après M. Gay-Lussac, « on peut former deux hypothèses sur la cause des phénomènes volcaniques. Suivant l'une, la terre serait encore incandescente à une certaine profondeur, et *cette chaleur serait le principal agent des phénomènes;* suivant l'autre hypothèse, la principale cause des volcans serait une affinité très-énergique et non encore satisfaite entre des substances à laquelle un contact fortuit leur permettrait d'obéir, et d'où résulterait une chaleur suffisante pour fondre les laves et les élever, par la pression des fluides élastiques, à la surface de la terre. »

« Dans ces deux hypothèses, il faut nécessairement que les foyers volcaniques soient alimentés *par des substances qui leur étaient d'abord étrangères*, et qui y sont amenées d'une manière quelconque. Ces substances étrangères sont des fluides élastiques, ou plutôt *des liquides susceptibles d'en produire*, soit *par la chaleur qui les vaporise*, soit par suite de quelque réaction chimique. »

« Ces substances sont l'air ou l'*eau*, ou tous les deux ensemble. Beaucoup de géologues font jouer un grand rôle à l'air dans les volcans; c'est, suivant eux, son oxigène qui entretient la combustion; mais une observation très-simple suffit pour renverser entièrement cette opinion. »

« Comment, en effet, l'air pénétrerait-il dans les

foyers volcaniques, quand il y existe, du dedans au dehors, une pression qui peut élever la lave liquide, matière pesant environ trois fois plus que l'eau, à plus de mille mètres comme au Vésuve, et à plus de trois mille mètres dans beaucoup d'autres volcans; et comme cette pression se soutient pendant un grand nombre d'années, durant lesquelles les phénomènes volcaniques conservent néanmoins une grande activité, l'air ne doit y contribuer en rien. »

« Si l'air ne peut être la cause des phénomènes volcaniques, il est au contraire probable que *l'eau en est un agent très-important.* »

« Que l'eau pénètre dans les foyers des volcans, c'est ce qui ne peut guère être révoqué en doute. Il n'y a pas d'éruption qui ne soit suivie d'une énorme quantité de vapeurs aqueuses.............. et de gaz hydrochlorique, dont il n'est guère possible de concevoir la formation sans le concours de l'eau. »

« En admettant que l'eau soit un des principaux agens des volcans, il reste à examiner son véritable rôle dans chacune des deux hypothèses que nous venons de faire sur la chaleur de leurs foyers. »

« En supposant, selon la première hypothèse, que la terre soit encore incandescente à une certaine profondeur au-dessous de sa surface, il est impossible de concevoir l'existence de l'eau à cette profondeur; car la température de la terre ayant été plus élevée autrefois et sa fluidité plus grande, l'eau aurait dû nécessairement se dégager de son intérieur et s'élever au-dessus de sa surface. »

« Il faudrait donc, pour conserver à l'hypothèse sa vraisemblance et à l'eau son importance comme agent principal des volcans, *qu'elle pénétrât jusqu'aux couches incandescentes de la terre, en s'y portant de haut en bas*; mais alors il faudrait lui supposer une libre communication avec ces couches, la voir s'échauffer graduellement avant d'y arriver, et se demander comment sa vapeur, pressée au plus par le poids de toute sa colonne liquide, pourrait avoir une force assez grande pour soulever les laves, produire des tremblemens de terre et entretenir les autres phénomènes volcaniques. Ces difficultés, que l'on pourrait multiplier, rendent inadmissible l'hypothèse que la chaleur des volcans soit due à l'état d'incandescence de la terre à une certaine profondeur au-dessous de sa surface, etc. »

Comme on le voit, M. Gay-Lussac, après avoir nettement posé l'influence que pourrait exercer l'eau, parvenue aux couches incandescentes du globe, sur la production des phénomènes volcaniques, la rejette absolument, pour adopter ensuite une explication purement chimique qui diffère de celle de M. Davy, surtout parce qu'il montre que l'air n'y est pour rien, et qu'il admet que les métaux des terres et des alcalis, et le fer lui-même, sont déjà, en grande partie au moins, à l'état de combinaison altérable par l'eau, soit à l'état de chlorure. Cette explication devient très-plausible lorsqu'on considère la grande quantité d'acide hydrochlorique qui se dégage des volcans, et la facilité avec laquelle plusieurs chlorures, et notamment celui de fer, sont décomposés par l'eau, à la température rouge; mais j'avoue que je la trouve encore trop restreinte ou trop faite pour

[redacted]

un cas particulier. J'aime mieux dire en restant dans les généralités :

Qu'il est suffisamment prouvé par les faits et par le raisonnement que l'eau parvient à l'état liquide jusqu'aux couches incandescentes du globe ;

Qu'il est impossible que cette eau, à cette température, n'exerce pas une action chimique très-intense sur un grand nombre de corps non oxidés ;

Qu'il est tout aussi incontestable qu'elle y jouit d'une force élastique immense, toujours prête à exercer sa puissance ;

Que c'est à ces deux causes réunies qu'il faut attribuer l'ébranlement de la croûte du globe, son déchirement et le rejet de matières fondues ; soit que cet état de fusion soit un effet de la chaleur centrale ou qu'il résulte de l'action chimique.

M. Girardin, à l'occasion de l'examen qu'il fait de la théorie de Davy, se refuse de croire à cette pénétration de l'eau dans les profondeurs du globe, et se contente de dire que *tout atteste que les filtrations de la mer avancent fort peu dans l'intérieur des terres*. Je pense, quant à moi, que la présence de l'eau dans les foyers volcaniques est un fait avéré par leurs produits, et qui prouve suffisamment ce que M. Girardin croit devoir rejeter.

« S'il était vrai, continue M. Girardin, que cette communication des eaux de la mer avec les volcans fût une des causes de leurs éruptions, comment expliquer le repos actuel de certains d'entre eux, quoique toujours placés dans les mêmes circonstances ? Dira-t-on que les canaux souterrains par lesquels les eaux s'introduisent

dans les abîmes volcaniques sont actuellement fermés? Il serait plus que difficile de concevoir une telle raison. »

C'est précisément, au contraire, sur cette interruption du cours de l'eau que j'ai fondé une explication que je crois plausible de l'intermittence des volcans.

« D'ailleurs, si l'opinion que je cherche à réfuter était vraie, on devrait s'étonner qu'un aussi grand nombre de volcans fût situé dans l'intérieur des continens. » Cette objection est dirigée avec quelque raison par M. Girardin contre l'hypothèse de Davy qui n'a fait intervenir que l'eau salée dans son explication des phénomènes volcaniques; mais d'après mon opinion, l'eau seule suffit et aucune région de la terre n'en est privée.

Enfin je dois prévenir une dernière objection que M. Gay-Lussac paraît avoir prévue, lorsqu'il a pensé que la lave ne pourrait s'élever dans le soupirail de l'éruption qu'après avoir obstrué les canaux conducteurs de l'eau : c'est que l'eau n'est pressée dans l'intérieur de la terre que par son propre poids, et que j'ai reconnu que cette pression était inférieure à la résistance de la croûte solide du globe; alors comment se fait-il qu'arrivant l'éruption, l'eau ne soit pas plutôt refoulée vers la surface de la terre par les conduits mêmes qui l'ont amenée? C'est que la cause, quelle qu'elle soit, qui vient augmenter à un aussi haut degré la force de l'eau est violente et instantanée; que les conduits de l'eau, à part quelques cavernes où elle séjourne plutôt qu'elle ne coule, sont presque toujours étroits, souvent imperceptibles, suivant les coupes et les assises du terrain, tantôt perpendiculaires, tantôt horizontaux, et offrent en réalité une résistance tout aussi grande que la masse qu'ils

traversent; enfin, c'est qu'il est tout-à-fait impossible que de semblables conduits puissent servir d'évents à la vapeur et aux gaz provenant de la réaction volcanique. L'effet se portera donc, indépendamment de toute autre disposition, sur le point le moins résistant de la croûte terrestre, et il aura d'autant moins de peine à le surmonter, si déjà le terrain a été labouré par la lave et évidé d'une partie de sa propre substance. Les conduits aquifères pourront donc rester intacts pendant un temps plus ou moins long, et au lieu de penser, avec M. Gay-Lussac, que l'éruption n'a lieu que lorsqu'ils sont obstrués, je crois au contraire qu'elle continue jusqu'à ce qu'ils le soient.

M. Girardin préfère aux explications précédentes celle qui a été proposée par M. Cordier, suivant laquelle les phénomènes volcaniques seraient le résultat simple et naturel du refroidissement et de la contraction graduelle de la croûte solide du globe. D'après M. Cordier :

« La masse fluide interne se trouve soumise à une pression croissante qui est occasionée par deux forces dont la puissance est immense, quoique les effets en soient lents et peu sensibles; d'une part l'écorce solide se contracte de plus en plus à mesure que la température diminue, et cette contraction est nécessairement plus grande que celle que la masse centrale éprouve dans le même temps; de l'autre, cette même enveloppe, par suite de l'accélération insensible du mouvement de rotation, perd de sa capacité intérieure à mesure qu'elle s'éloigne davantage de la forme sphérique. Les matières fluides intérieures sont donc forcées de s'épancher au

dehors, sous forme de lave, par les évents habituels qu'on a nommés *volcans*, et avec les circonstances que l'accumulation préalable des matières gazeuses, qui sont naturellement produites à l'intérieur, donne aux éruptions. »

Cette théorie séduit par sa simplicité et par la généralité de son application à tous les volcans de la terre ; mais, malgré ces deux qualités, et quelle que soit l'autorité du nom qui la recommande, j'ai peine à la croire satisfaisante. Il me semble d'abord que M. Cordier a tort de supposer que la terre continue toujours à s'éloigner davantage de la forme sphérique.

Si, en effet, ce globe a été, au commencement, dans un état complet de fluidité ignée, il est bien difficile que son diamètre n'ait pas atteint son *maximum* d'allongement à l'équateur, lorsque cette fluidité favorisait l'action centrifuge du mouvement de rotation. Je crois donc que cette cause de diminution du volume intérieur de la terre n'existe pas ; et quant à l'autre cause qui est la contraction égale et continue, par suite du refroidissement, si l'on considère, d'après Fourier, que la terre est aujourd'hui parvenue à une température à peu près stationnaire ; que l'effet de la chaleur centrale est devenu presque nul à la surface et n'y élève pas le thermomètre d'un trentième de degré ; enfin, que depuis 2000 ans ce faible excès de température n'a pas diminué d'un 300e de degré, on trouvera difficilement, dans la contraction qui peut en être la suite, une force suffisante pour expulser des entrailles de la terre, non un kilomètre cube de matière fondue, quantité approximative d'une éruption, d'après M. Cordier ; mais autant de fois cette

quantité qu'il y a de volcans agissant à la fois sur toute la surface du globe.

Indépendamment de ces deux objections, l'hypothèse de M. Cordier, isolée de toute autre, rendrait peut-être difficilement compte de la présence de l'eau dans toutes les éruptions volcaniques; des tremblemens de terre qui les accompagnent; pourquoi il se forme quelquefois un volcan là où il n'y en a jamais eu; enfin pourquoi, une fois ouvert, ce volcan ne continue pas sans interruption comme la cause lente et toujours agissante qui l'aurait formé.

Que si l'on essaie de dire que la cause découverte par M. Cordier, et dont la réalité d'ailleurs ne saurait être contestée, n'empêche pas de s'aider, pour l'explication des phénomènes volcaniques, de la présence de l'eau dans les foyers, et des effets chimiques et dynamiques qui en sont les conséquences nécessaires; alors l'auxiliaire l'emportera sur le principal, au point peut-être que l'on rentrera presque entièrement dans l'explication précédemment développée.

Lettre *de M.* Robiquet *à M.* Gay-Lussac, *sur la Constitution de quelques corps organiques.*

Monsieur,

En lisant avec autant de plaisir que de profit le charmant Mémoire de MM. Wöhler et Liebig sur l'acide cyanique (*Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1831), j'y ai vu un passage dans lequel ces habiles chi-

mistes déduisent de leurs nouveaux résultats une considération générale qui m'a paru entièrement conforme à l'opinion que j'ai émise moi-même en différentes occasions. Cette similitude d'idées flatte trop mon amour-propre pour que je ne cherche pas à la faire remarquer, non dans la puérile intention d'établir une sorte de priorité, mais uniquement dans le but de constater que je n'ai pas partagé l'opinion contraire. Comme les articles où j'ai plus particulièrement manifesté ma manière de voir à cet égard ont été publiés dans le *Journal de Pharmacie*, et que tous les chimistes ne possèdent pas ce recueil, je vous prie d'avoir la bonté d'insérer ce qui suit dans un prochain numéro des *Annales*.

Après avoir démontré que les acides cyanique, fulminique, cyanurique et cyanurique insoluble ont tous la même composition, MM. Wöhler et Liebig disent (p. 48) : « Ces exemples d'une composition égale et « d'une nature différente nous semblent jeter de la lumière sur le mode de composition des corps organiques « en général. »

« Dans ces derniers temps, on a représenté quelques « corps organiques comme formés de composés binaires ; « l'alcool et l'éther, par exemple, comme des hydrates « d'hydrogène carboné ; le sucre comme un carbonate « d'hydrogène carboné hydraté, etc. ; mais les corps « que nous avons décrits ayant des propriétés très-différentes et une composition égale, nous paraissent tout-« à-fait prouver le contraire de cette hypothèse. Rien « n'est plus possible en effet que l'existence d'un véritable hydrate d'hydrogène carboné qui ne soit ni de « l'alcool, ni de l'éther, quoiqu'il ait la même compo-

« sition. Cette hypothèse fournit cependant toujours un « moyen très-simple de représenter la composition et la « manière de se comporter de quelques combinaisons « organiques, *mais ce n'est, à ce qu'il nous semble,* « *qu'une idée ingénieuse et aucunement fondée dans* « *la nature.* ».

Voici comment je m'exprimais en 1828 dans un article intitulé : *De l'Alcalinité de l'hydrogène carboné* (*Journal de Pharmacie*, t. 14, p. 329).

« D'un autre côté, il faut avouer qu'il n'est peut-être « pas plus aisé d'expliquer la neutralité des éthers com- « posés ; mais, en admettant pour certain que ces éthers « ne contiennent réellement que les élémens de l'acide « employé, et ceux de l'hydrogène bi-carboné, en doit- « on nécessairement conclure que ces éthers ne peuvent « être considérés que comme la combinaison directe de « l'acide et de l'hydrogène bi-carboné ? Et ne se peut-il « pas que ces élémens soient arrangés dans un autre « ordre ? D'ailleurs, connaissons-nous bien tous les « modes de combinaison employés par la nature ? Lors- « que nous disons que l'éther ordinaire est de l'alcool « moins de l'eau, pensons-nous pour cela qu'il suffirait « d'ajouter de l'eau à de l'éther pour en faire de l'alcool ? « Non, sans doute ; du moins telle n'a jamais été ma « pensée, *et j'ai toujours considéré cette manière de* « *voir comme une sorte de fiction commode pour l'in-* « *telligence des faits*, et *jamais comme l'expression* « *de la vérité*...............................

« Ainsi, en dernière analyse, je pense qu'on ne peut « considérer les éthers que comme des composés dans « lesquels les élémens ne sont point groupés deux à

« deux ou trois à trois, mais où ils interviennent chacun « pour leur compte privé, et dont la réunion forme des « composés neutres qui ne sont comparables qu'à eux-« mêmes. »

A une époque plus rapprochée (avril 1830, t. 16, *Journal de Pharmacie*), j'ai dit, dans le *Compte rendu des travaux de la Société de Pharmacie*, en parlant des besoins actuels de la science et du genre de recherches qui caractérise notre époque :

« La découverte des lois qui régissent les combinaisons « inorganiques a jeté un si grand jour sur cette branche « importante de la chimie, qu'on fait aujourd'hui les « plus grands efforts pour apercevoir celles qui président « à la composition des matières organiques, et déjà l'on « est parvenu, sinon à des vérités de fait, du moins à « des conjectures aussi ingénieuses que séduisantes; et « s'il est vrai, comme l'a établi un des premiers maîtres « de la science, que *les atomes simples organiques « peuvent se combiner dans toutes les proportions sans « que l'un d'eux y joue nécessairement le rôle de « l'unité*, de nouvelles considérations autoriseraient à « croire qu'il en est tout autrement pour les composés « binaires ou ternaires. Il paraîtrait que certains d'entre « eux joueraient par rapport aux autres le rôle de radi-« caux composés et que l'un de ces radicaux unis succes-« sivement à différentes proportions d'un même com-« posé binaire, fournirait tout une série de produits « analogues. Tels seraient les acides végétaux qui peu-« vent être représentés pour la plupart par les élémens « de l'acide formique uni à des proportions variables « d'hydrogène carboné........................

« Au reste, l'expérience viendra sans doute nous « éclairer sur ces vues théoriques; mais jusqu'à présent « les essais tentés pour obtenir quelques-unes de ces « transformations dont elles font entrevoir la possibi-« lité, n'ont eu aucun succès. On sait, au contraire, que « la plupart des acides organiques soumis à l'action d'un « alcali puissant et de la chaleur, se changent en acide « oxalique, et on serait bien tenté de croire que la mo-« bilité des élémens de ces sortes de composés, ou plutôt « que la légère force qui les unit leur permet de faciles « déplacemens, et que suivant qu'on les soumet à l'in-« fluence de tels ou tels agens, il en résulte de nouveaux « arrangemens moléculaires et des combinaisons diffé-« rentes.

« Il est une autre considération relative aux composés « organiques, et qui paraît bien propre à fixer l'atten-« tion des chimistes de notre époque, c'est qu'il n'y a « qu'un petit nombre d'élémens qui puissent entrer « dans leur formation, et que ces élémens semblent ne « pouvoir se réunir que sous un mode particulier tout-« à-fait distinct des lois qui régissent la matière inorga-« nique. Pour celle-ci, tout paraît simple et régulière-« ment gouverné par la puissance de l'électricité. Les « atomes des différens ordres se réunissent dans des « rapports déterminés, et toujours sans confusion. « Chacun prend sa place et forme, pour ainsi dire, un « groupe à part et susceptible d'être isolé de nouveau « par la force antagoniste de celle qui l'avait enchaîné; « tandis que les élémens réunis sous l'influence orga-« nique paraissent ne former qu'un tout homogène, et « les atomes de deuxième et de troisième ordre qui ont

« concouru à la création d'un composé de ce genre ne « s'y conservent pas tels. Ils n'interviennent très-pro- « bablement dans la combinaison que par leurs élémens, « et de là résulte que nos agens ordinaires ne peuvent « en faire découvrir la présence. C'est ainsi que l'acide « sulfurique qu'on peut reconnaître dans toute combi- « naison minérale dont il fait partie, et en quelque « petite proportion qu'il y entre, s'éclipse entièrement « dans certains composés organiques, et bien que ces « sortes de composés ne soient maintenus que par un « lien plus faible, on jugerait cependant que cet acide « y a contracté une combinaison des plus intimes, puis- « que non-seulement la saturation en est complète, mais « qu'en outre il est tellement masqué que rien n'en « peut déceler la présence. Ce résultat vraiment extra- « ordinaire n'a plus rien de surprenant, si on conçoit « que ce n'est plus comme acide qu'il intervient dans « ces composés, mais bien comme soufre et comme « oxigène, élémens qui sont du petit nombre de ceux « que la nature organique admet dans sa composi- « tion, etc. »

Si je ne craignais d'abuser de votre obligeance, je vous prierais, Monsieur, de permettre que je profite de l'occasion pour faire encore une citation, mais qui a trait à un autre objet, c'est relativement aux corps isomères. M. Berzelius, dans son dernier Mémoire sur l'acide paratartrique (*Annales de Chimie et de Physique*, fév. 1831, p. 140), jette en avant, comme un nouveau jalon, l'idée suivante : « Une question très-importante, « mais à laquelle on n'a pas encore répondu, est celle- « ci : *Y a-t-il aussi pour les élémens un état double*

« *semblable?* » Le hasard a voulu que cette question se soit aussi présentée à mon esprit, et j'en ai fait mention dans une Note intitulée : *Réflexions sur les corps isomères* (*Journal de Pharmacie*, janvier 1831); on y trouve, page 35, le passage suivant :

« La Note publiée dans le *Journal de Pharmacie* « d'octobre, sur les corps auxquels Berzelius a donné le « nom d'*isomères*, m'a rappelé quelques idées dont j'ai « précédemment donné communication à plusieurs per- « sonnes, et entre autres à M. Sérullas. Je ne sais si « notre honorable collègue en a conservé le souvenir; « mais voici à peu près ce que je lui écrivis à l'époque où « il fit connaître l'identité de composition des trois « hydrogènes bi-carbonés solide, liquide et gazeux.

« Il serait bien curieux, lui disais-je, de faire un « examen comparatif des diverses combinaisons de « l'hydrogène bi-carboné sous ces trois états. Il est pro- « bable, quelle que soit la cause de cette singulière « anomalie, qu'elle doit continuer son influence jusque « dans les combinaisons elles-mêmes, et y amener des « différences qui sembleraient dériver de trois corps « distincts, tout en conservant un air de famille qui en « rappellerait la nature commune. » Puis j'ajoutais : « Si cette conjecture venait à se vérifier, n'en pourrait- « on rien inférer pour l'iode, le brôme et le chlore, qui « tous trois ont même origine, et dans lesquels nous « remarquons tant de similitudes au milieu de quelques « qualités distinctes? A notre température habituelle, « l'un est solide, l'autre liquide, et le troisième gazeux. « Il n'est personne qui n'ait été frappé de l'analogie « d'odeur qui existe entre ces trois corps. Tout le monde

« a remarqué la multitude de points de contact qui exis
« tent entre leurs diverses combinaisons, et chacun sai
« que quand on vient à découvrir une combinaison nou-
« velle avec l'un d'eux, on est, pour ainsi dire, certair
« de retrouver les analogues avec les deux autres. Cett
« sorte de parallèle ne se dément que bien rarement. N
« se pourrait-il donc pas que l'iode, le brôme et l
« chlore ne fussent qu'un seul et même corps sous troi
« états différens. Il est bien évident cependant qu'ici
« comme dans le cas précédent, il ne s'agirait pas d'un
« simple différence de cohésion; mais bien d'un autr
« arrangement moléculaire exercé sous telle ou tell
« influence qui nous est encore inconnue, mais qu
« suffirait pour donner lieu à quelques caractères par
« ticuliers et établir entre ces corps une ligne de démar
« cation qui nous empêcherait de les confondre.

« Ces idées, tout hypothétiques qu'elles ont pu pa
« raître dans le temps où je les ai émises pour la pre
« mière fois, m'ont semblé avoir acquis quelque degr
« de probabilité par les nouvelles recherches de M. Ber
« zelius qui constatent l'identité de composition de plu
« sieurs corps qui jouissent de propriétés différentes
« tels sont les acides phosphorique et pyro-phosphorique
« tartrique et thannique, etc.

« Ces curieuses observations nous font entrevoi
« combien nous sommes encore éloignés de connaîtr
« toutes les ressources de la nature, et elles nous con
« duiront probablement à voir dérouler un nouvel ordr
« de faits qui viendront jeter une grande perturbatio
« dans toutes nos théories. Peut-être même sera-t-o
« obligé de reconstruire tout l'édifice pour y pouvoi

« encadrer ces nouvelles conquêtes. Mais dans l'état
« actuel des choses, bien que ces faits, encore en petit
« nombre, ne puissent être considérés que comme des
« anomalies, il nous sera sans doute possible de les
« étendre par nos prévisions et de croire que la même
« cause qui détermine dans certains composés un arran-
« gement moléculaire tel qu'il en résulte pour nous un
« corps nouveau, quoique de même composition, puisse
« aussi produire un changement analogue dans les
« groupes moléculaires des corps simples tels qu'on les
« conçoit aujourd'hui, et en modifier assez l'arrange-
« ment pour produire des caractères nouveaux qui éta-
« bliraient entre ces autres isomères des différences plus
« ou moins tranchées, etc. »

Paris, 15 juin 1831.

Examen chimique *de la lie de vin.*

Par Mr Henri Braconnot,
Correspondant de l'Institut.

Désirant me procurer de l'acide racémique, et considérant ses combinaisons comme étant en général moins solubles que les tartrates, j'avais tout lieu d'espérer pouvoir l'extraire abondamment de la lie déposée pendant la seconde période de la fermentation dans un tonneau de vin rouge provenant de nos cantons; mais il me fut impossible d'en obtenir la moindre trace; néanmoins, comme la lie est employée dans plusieurs arts, et que sa nature m'a semblé peu connue, j'ai cru devoir

profiter de cette circonstance pour la soumettre à quelques essais.

De la matière animale de la lie.

On obtient cette matière en ajoutant à de la lie fortement exprimée et préalablement bien délayée dans l'eau, une quantité suffisante de carbonate de potasse ou de soude pour saturer l'excès d'acide. La plus grande partie de la matière animale se dissout, et si une portion résiste à l'alcali affaibli, c'est qu'elle est retenue par du phosphate de chaux, ou plutôt à cause d'un état particulier de cohésion de ses molécules dont j'aurai bientôt occasion de parler. On a versé dans la dissolution mucilagineuse étendue d'eau et filtrée de l'acide acétique, qui en a précipité la matière animale. Son aspect gélatineux m'avait fait supposer qu'elle était unie à beaucoup d'acide pectique; mais je n'ai pas tardé à me désabuser, lorsque j'ai reconnu qu'elle était entièrement soluble dans l'eau de chaux, tandis que les pectates alcalins très-étendus donnent, avec quelques gouttes d'eau de chaux, des masses de gelées insolubles dans les alcalis.

La matière animale de la lie, ainsi précipitée en gelée par un acide et bien lavée, rougit à peine le tournesol. Elle se dissout avec une facilité extrême dans les alcalis les plus affaiblis, et semble neutraliser leurs propriétés. Si on la met en contact avec du carbonate de magnésie ou du carbonate de chaux, elle entre partiellement en dissolution dans l'eau, d'où on peut la précipiter de nouveau par les acides, qui forment avec elle des combinaisons insolubles.

L'eau froide est sans action sur cette matière nouvellement précipitée ; pourtant, lorsqu'elle y est délayée, la liqueur paraît homogène et a presque l'aspect d'une dissolution. Si on expose ce mélange à la chaleur, la matière animale se contracte fortement sur elle-même et se sépare en larges flocons denses ; la liqueur devient limpide, et retient en dissolution une très-petite quantité de cette matière qui peut être précipitée par tous les acides, l'infusion de galle, ainsi que par le chlorure de sodium. Ainsi contractée par la chaleur, cette matière semble avoir perdu la plupart de ses propriétés ; car, non-seulement elle n'est plus soluble dans l'eau de chaux, mais elle résiste même à la potasse caustique concentrée, et ce n'est que par l'ébullition qu'elle s'y dissout sans paraître éprouver d'altération appréciable. On parvient ainsi à lui restituer ses qualités primitives en la précipitant de nouveau par un acide. Dans ce dernier état, elle se dissout avec la plus grande promptitude dans l'eau alcalisée par un peu d'ammoniaque. En concentrant la liqueur par l'évaporation, elle rougit faiblement le papier teint en bleu par le tournesol, et finit par laisser pour résidu une matière très-luisante, fragile, brune, qui adhère si peu au vase, que le plus léger frottement suffit pour l'en détacher en paillettes brillantes ; celles-ci, plongées dans l'eau, s'y gonflent considérablement à peu près comme la gomme de Bassora, en produisant des masses d'une gelée diaphane, tremblante, insoluble dans l'eau bouillante, et, ce qui est singulier, soluble en grande partie dans l'eau froide lorsqu'elle y est plongée pendant plusieurs jours : malgré cette dernière propriété, elle semble se trouver

encore à peu près dans le même état dont j'ai parlé ci-dessus ; c'est-à-dire qu'elle résiste à l'action de l'ammoniaque concentrée bouillante, ainsi qu'au carbonate de potasse, et à plus forte raison à l'eau de chaux. Ce n'est qu'en l'abandonnant pendant vingt-quatre heures avec de la potasse caustique, ou en la faisant bouillir avec cet alcali, qu'on parvient à la dissoudre. Plongée dans l'infusion de galle, cette matière perd sa transparence, et se combine au tannin comme la gélatine animale.

Si, dans la dissolution de la matière animale de la lie par l'eau de chaux, on fait passer un courant d'acide carbonique, le carbonate de chaux se précipite en même temps que la matière animale ; celle-ci peut aussi être précipitée à l'état d'union avec la chaux par la chaleur, alors elle n'est plus sensiblement soluble dans la potasse caustique bouillante. La dissolution bien saturée de la matière gélatineuse de la lie dans la potasse est précipitée par les sels terreux et métalliques. A la vérité, le sulfate de magnésie n'y produit point de changement apparent à froid, et a besoin de la chaleur pour donner naissance au coagulum, qui a lieu aussi avec la solution de sulfate de chaux.

Cette matière animale, desséchée, fournit à la distillation du carbonate d'ammoniaque, beaucoup d'huile empyreumatique et du gaz hydrogène sulfuré. Il reste un charbon abondant, formant environ le tiers du poids de la matière employée. Les acides végétaux ou minéraux les plus forts ne montrent aucune disposition à dissoudre la matière animale de la lie ; si, après l'avoir réduite en poudre fine, on l'abandonne avec de l'acide

sulfurique concentré dans un vase de verre bouché, elle s'y gonfle considérablement, surnage sur l'acide, et ne peut s'y dissoudre qu'en chauffant assez fortement le mélange. Si on y ajoute de l'eau, la matière se précipite entièrement sans paraître avoir éprouvé d'altération.

L'acide tartrique m'a paru diviser beaucoup mieux cette matière que tout autre acide, et je regarde comme probable que c'est par lui et par l'acide malique qu'elle est retenue en dissolution dans le jus de raisin.

La même matière gélatineuse nouvellement précipitée par l'acide acétique, de même que la lie qui a éprouvé l'action de la chaleur, n'agit en aucune manière sur le sucre (1), ce qui est dû sans doute en grande partie à

---

(1) La lie qui n'a pas été coagulée, et dont les molécules se trouvent divisées par le tartre, fait fermenter le sucre avec la plus grande vivacité. Je suis parvenu par ce moyen, et à l'aide de quelques aromates employés avec discrétion, à obtenir des vins d'une qualité supérieure à ceux qui passent généralement pour les plus estimés. On sait que la plus grande partie de la lie obtenue assez abondamment dans toutes les localités est brûlée pour en obtenir les cendres gravelées; mais on pourrait dans bien des circonstances lui donner une autre destination en la substituant à la levure de brasseur que l'on emploie le plus ordinairement dans les distilleries, et qu'on ne peut se procurer partout. Elle pourrait par exemple être employée dans la fermentation des mélasses de betteraves, lesquelles contiennent un excès de chaux nuisible, qui serait éliminé par le tartre de la lie.

M. Thenard, dans un intéressant Mémoire sur le fer-

leur état de cohésion ; mais il paraît que d'autres causes qu'un rapprochement de molécules s'opposent à la fermentation du sucre par la matière animale séparée de la lie ; car elle n'a pas mieux réussi à l'effectuer, quoique préalablement dissoute par des traces d'alcali. On n'a pas obtenu un meilleur résultat en lui faisant éprouver un commencement de putréfaction avec de l'eau, dans laquelle elle a fini par se dissoudre par le développement d'une petite quantité d'ammoniaque.

La matière animale de la lie, comparée au fromage et à l'albumine, présente quelques propriétés communes à ces deux substances, mais elle s'en éloigne par d'autres caractères. Elle a si peu de tendance à se dissoudre dans les acides, que ceux-ci la précipitent entièrement de sa dissolution dans l'eau bouillante qui n'en retient

---

ment, a observé que celui-ci, mis en contact à plusieurs reprises avec de l'eau sucrée, laisse une substance blanche, insoluble dans l'eau, qui ne donne point d'ammoniaque lorsqu'on la soumet à l'action du feu. J'ai répété la même expérience avec de la lie de vin, et je me suis assuré que le résidu qui avait perdu la faculté d'exciter la fermentation était tout autant azoté qu'auparavant, mais son aggrégation était plus marquée que dans la lie fraîche ; aussi il se précipitait beaucoup plus promptement que celle-ci de l'eau dans laquelle il était délayé. Il retenait d'ailleurs assez intimement une proportion plus considérable de phosphate et de tartrate de chaux qui, sans doute, n'ont pas peu contribué à mettre obstacle à la fermentation, et ont même suffi pour empêcher la plus grande partie de ce résidu de se dissoudre dans la potasse.

cependant que des traces. Les acides affaiblis au contraire dissolvent facilement le caséum et l'albumine. Ces deux substances, saturées par un alcali, fournissent un mucilage très-collant, tandis que celui qu'on obtient par la matière animale de la lie n'a absolument aucune disposition à coller. Bien que cette matière semble posséder des propriétés particulières qui la distinguent du caséum, je suis assez disposé à penser qu'elles ne sont dues qu'à la présence d'une petite quantité de tannin, surtout en faisant attention que la lie qui fait l'objet de cet examen provient d'un vin rouge auquel on a fait subir une première fermentation avec la grappe du raisin. Au reste, nous allons voir que cette lie, traitée par l'alcool bouillant, fournit en effet un peu de tannin; d'où il résulte que, si on veut bien apprécier la matière animale dont il s'agit, il faudra la rechercher dans le suc de raisin où je présume qu'elle est dissoute par la présence des acides libres et du sucre.

Si dans une dissolution de lie dans l'eau légèrement alcalisée par la potasse on verse de l'acétate de chaux pour séparer l'acide tartrique, ainsi que la matière animale, et qu'on évapore convenablement la liqueur filtrée, l'alcool faible en sépare encore du tartrate de chaux; si ensuite on y ajoute de l'alcool plus concentré, il en précipite une matière analogue à la gomme, quoique sa dissolution dans l'eau soit légèrement troublée par l'infusion de galle.

Action de l'alcool sur la lie.

La lie fortement exprimée, mise en ébullition avec de l'alcool rectifié, fournit une liqueur brune, laquelle,

filtrée bouillante, laisse déposer en refroidissant une matière grasse qui accompagne ordinairement les substances azotées. Elle ressemblait à de la cire blanche ; mais elle n'a pu être complètement séparée de la lie que par l'acide nitrique, et on a obtenu en même temps de l'acide oxalique et une matière jaune amère. La liqueur alcoolique brune évaporée passe à l'orangé, puis au rouge vif, et laisse déposer une matière huileuse verte semblable à la chlorophylle, que l'on peut séparer de la partie soluble par le lavage à l'eau qui prend une couleur très-foncée de vin rouge. Cette teinture, qui passe au vert par les alcalis et par l'acétate de plomb, et au brun par le carbonate de chaux, contient évidemment le même principe colorant placé sous la pellicule du raisin noir. La même liqueur contenait en outre une petite quantité de tartre, ainsi qu'une matière astringente qui a formé un précipité avec la colle de poisson, et a pris une couleur verte avec le sulfate de fer peroxidé.

Incinération de la lie.

20 grammes de lie desséchée, exposés au feu dans un creuset d'argent, ont brûlé avec beaucoup de flamme due en partie à la matière grasse. Il est resté une cendre blanchâtre du poids de 7,2 grammes, laquelle, bien lavée, a laissé un résidu insoluble pesant 2,2 grammes. La lessive alcaline, saturée d'acide acétique, évaporée ensuite, puis traitée par l'alcool à 39°, lui a abandonné une quantité d'acétate de potasse correspondante à 12,15 grammes de tartrate acide de potasse contenus dans la lie.

Il est resté une portion insoluble dans l'alcool, du poids de 0,56 gram., formée en grande partie de sulfate de potasse, duquel l'alcool chaud à 20° a séparé environ 0,1 gram. d'un sel incristallisable, devenant visqueux en attirant l'humidité de l'air, ne contenant point de chlore, et formant avec le nitrate d'argent un précipité blanc entièrement soluble dans l'acide nitrique, et avec l'eau de chaux un dépôt gélatineux. C'était donc du phosphate de potasse; mais le sulfate de potasse en retenait encore qui n'a pu lui être enlevé en totalité par l'alcool affaibli. Au reste, il me paraît que la présence du phosphate de potasse dans la cendre de la lie pourrait être attribuée à la réaction du carbonate de potasse sur le phosphate de chaux. Le sulfate de potasse est dû sans doute aussi en partie à la combustion du soufre contenu dans la matière animale.

Les 2,2 grammes de résidu de la cendre insolubles dans l'eau ont été mis en ébullition pendant long-temps avec de l'acide acétique, et, après avoir chassé l'excès d'acide, on a séparé la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité, chauffé au rouge, a laissé 0,56 gram. de carbonate de chaux, équivalant à 1,05 gram. de tartrate de chaux contenu dans la lie.

La liqueur séparée de l'oxalate de chaux, évaporée avec du carbonate de potasse, a fourni, par le lavage à l'eau bouillante, 0,04 gram. de carbonate de magnésie, qui représentent 0,08 gram. de tartrate de magnésie.

La portion de la cendre insoluble dans l'acide acétique bouillant chauffée jusqu'à sec avec de l'acide hydrochlorique, et le résidu repris par le même acide, a laissé 0,4 gram. de silice retenant quelques grains de sable, et

sans doute aussi un peu d'alumine étrangère aux raisins. L'ammoniaque a produit dans la dissolution hydrochlorique un précipité blanc gélatineux abondant, qui pesait 1,2 gram. après avoir été rougi au feu.

Je crois pouvoir établir que 100 parties de lie de vin rouge desséchée sont composées de :

1°. Matière animale paraissant d'une nature particulière	20,70
2°. Matière grasse molle de couleur verte (chlorophylle)	1,60
3°. Matière grasse blanche ayant la consistance de la cire	0,50
4°. Phosphate de chaux	6,00
5°. Tartrate acide de potasse	60,75
6°. Tartrate de chaux	5,25
7°. Tartrate de magnésie	0,40
8°. Sulfate de potasse 9°. Phosphate de potasse	2,80
10°. Silice mêlée de grains de sable	2,00
11°. Matière gommeuse 12°. Matière colorante rouge des raisins 13°. Tannin	quantité indéterminée peu considérable.
Total	100,00.

M. Couverchel, parlant du fait bien connu que l'amidon se convertit en sucre par les acides, a supposé gratuitement, dans un Mémoire sur la maturation des fruits, qu'ils contiennent une matière analogue à la fécule, et prétend l'avoir découverte particulièrement

dans le raisin et dans la lie de vin ; mais, d'après un assez grand nombre d'expériences que j'ai tentées, je doute de son existence dans le parenchyme de tous les fruits charnus ou succulens ; et, à cet égard, je suis parfaitement d'accord avec M. Bérard.

Nancy, 29 juin 1831.

NOTE *sur la limite de la perception des sons graves;*

PAR M. SAVART.

J'AI publié, dans le tome 44, page 337, de ces Annales, une Note dont le but principal est d'établir que, s'il existe une limite au-delà de laquelle les sons aigus cessent d'être perceptibles pour l'oreille humaine, cette limite est beaucoup plus éloignée qu'on ne l'avait d'abord pensé, puisqu'on peut entendre des sons qui résultent de plus de 40,000 oscillations simples par seconde. J'annonçais à la fin de cette Note, que s'il était possible de produire sur l'organe de l'ouïe une suite d'impressions qui pussent, à l'occasion de chaque impulsion, durer plus long-temps qu'un seizième de seconde, il n'était pas douteux qu'on pourrait percevoir des sons plus graves que ceux qui sont produits par trente-deux oscillations simples par seconde, et que par conséquent il n'y aurait pas non plus de limite à la perception des sons graves. J'ai cherché à réaliser cette hypothèse par un moyen de production du son qui, jusqu'ici, était, je crois, resté entiè-

rement inconnu, et dont je vais d'abord essayer de donner une idée.

Lorsqu'une roue composée d'un plus ou moins grand nombre de rais est animée d'un mouvement de rotation, elle imprime à l'air qui l'environne un mouvement dans le même sens que le sien : or, tandis que ce mouvement est imprimé à l'air, si l'on approche de la roue, dans la direction de l'un de ses rayons, le bord d'une planche mince ou d'une feuille de carton dont le plan soit perpendiculaire à celui de la roue, il est clair que le courant d'air sera momentanément interrompu, lorsque l'un des rais viendra à passer devant cette espèce d'obturateur, et que pendant tout le temps que le rais emploira pour le franchir, le fluide se comprimera en dessus de l'obstacle en même temps qu'il se dilátera en dessous, de manière qu'au moment où le rais échappera, l'air comprimé se précipitera dans le vide imparfait qui aura été produit. On conçoit que si la vitesse de rotation est suffisamment grande, il devra résulter de ce mouvement subit de l'air un bruit analogue à celui qui a lieu lorsque ce fluide se précipite dans un vase qui contient de l'air plus ou moins dilaté ; c'est aussi ce qui a lieu, et comme cet effet est le même pour chaque rais, il se produit une suite de petites explosions dont le nombre est proportionnel au nombre des rais et à la vitesse de rotation de la roue ; et qui, lorsqu'elles sont assez multipliées dans une seconde de temps, donnent naissance à un son soutenu qui peut acquérir beaucoup d'intensité, si, au lieu d'un seul obturateur, on en dispose quatre dans un même plan diamétral de la roue.

Tel est, en général, le principe sur lequel repose la

construction de l'appareil dont j'ai fait usage. Il faudrait maintenant étudier dans ses particularités ce nouveau moyen de production du son, et tâcher de déterminer exactement l'influence de la longueur, de l'épaisseur et de la largeur des rais, ainsi que celle de l'épaisseur des obturateurs; mais comme j'ai seulement en vue, dans cette Note, de m'occuper de la limite de la perception des sons graves, je laisserai pour le moment toutes ces questions de côté, et je me bornerai à dire que l'expérience montre 1° que l'intensité du son croît très-rapidement avec la longueur des rais; 2° que, pour obtenir des coups très-secs et très-intenses, il faut que l'arête du rais soit parallèle à celle de l'obturateur à l'instant où il la dépasse, et que le bord de l'obturateur ne soit pas éloigné de plus d'un millimètre du plan dans lequel circule la barre. 3° Enfin, que le nombre des coups dans un temps donné étant déterminé, ils sont d'autant plus intenses que le nombre des rais est moins grand, ou en d'autres termes, qu'ils sont animés d'une plus grande vitesse.

La construction de l'appareil dont j'ai fait usage est basée sur ces observations : il est composé d'une roue de quatre pieds et demi de diamètre destinée à imprimer un mouvement de rotation à une barre de fer d'environ deux pieds et demi de longueur, de deux pouces de largeur et de six lignes d'épaisseur, qui est traversée au milieu de sa longueur et perpendiculairement à ses plus larges faces par un axe qui tourne dans des coussinets fixés à un banc très-solide et très-lourd sur lequel est également montée la grande roue motrice. De chaque côté du plan circulaire décrit par la barre et suivant une

de ses diamétrales, sont disposées deux planches minces qui reposent sur les faces supérieures du banc et qui peuvent à volonté être plus ou moins rapprochées des faces de la barre qui doit circuler entre elles. Au moyen d'un compteur adapté à l'axe même de la barre on peut facilement déterminer le nombre de tours qu'elle exécute par seconde. Il est évident que, dans cette disposition, le nombre des coups est double du nombre des tours, puisqu'à chaque demi-révolution de la barre il y a un choc de produit.

Lorsque la barre commence à décrire ses révolutions, la vitesse étant peu considérable, on entend d'abord des coups séparés les uns des autres et qui ressemblent à des explosions extrêmement faibles; mais lorsque la vitesse devient plus grande, les coups deviennent de plus en plus intenses, au point qu'on serait tenté de croire que la barre frappe contre un corps solide, et en même temps on entend un son soutenu extrêmement grave qui paraît d'abord très-faible, mais qui ensuite acquiert une intensité extraordinaire lorsque les chocs sont assez voisins les uns des autres pour que les impressions produites par chacun d'eux sur l'organe de l'ouie durent assez long-temps pour se superposer d'une manière convenable. Néanmoins, avec l'appareil dont il s'agit, le nombre des tours ne pouvant guère être plus grand que de vingt-cinq ou trente par seconde, on perçoit toujours chaque choc indépendamment du son continu, de sorte que le son est toujours de la nature de ceux qu'on appelle sons ronflans (1); il a d'ailleurs une telle intensité

(1) Avec une roue de deux pieds et demi de diamètre, formée par huit rais, et animée d'une vitesse de rotation

que toutes les personnes qui ont assisté à ces expériences en ont toujours été étonnées ; et en effet cette intensité est telle que, dans une pièce fort grande, il est impossible d'entendre le moins du monde le son d'un orgue ou d'une basse, non plus que les sons de la voix humaine, tandis que l'appareil est en jeu.

Le point important était ici de déterminer exactement pour quel nombre de coups on commencerait à percevoir le son soutenu ; or, l'expérience ayant été faite à diverses reprises devant un grand nombre de personnes, toutes se sont accordées pour fixer cette limite autour de sept ou huit chocs par seconde, ce qui correspond à quatorze ou seize vibrations simples par seconde. Mais cette limite ne peut pas être considérée comme absolue, car avec un appareil d'un rayon plus petit, le son soutenu ne paraît qu'à l'occasion d'un bien plus grand nombre de coups, de sorte qu'il est naturel de conclure de là que si la barre mobile était plus longue, les coups étant beaucoup plus forts, le son soutenu se ferait sentir pour un nombre de chocs beaucoup moindre.

Ainsi, jusqu'ici rien n'établit qu'il y ait des limites tant à la perception des sons graves qu'à celle des sons aigus, et, au contraire, les faits *semblent* établir que si la durée de la sensation produite par chaque choc pouvait être diminuée proportionnellement à l'augmentation

---

convenable pour obtenir cinquante à cent coups par seconde environ, les sons sont d'une rondeur, d'une force, et d'une pureté admirables, et l'on ne distingue plus du tout le son soutenu des coups périodiques qui le produisent.

du nombre des chocs, dans un temps donné, les sons les plus aigus seraient perçus avec autant de facilité que ceux qui le sont beaucoup moins; tandis que, au contraire, si l'on pouvait augmenter la durée de la sensation produite par chaque coup proportionnellement à la diminution de leur nombre, toujours dans un temps donné, les sons les plus graves seraient aussi facilement perceptibles et aussi soutenus que ceux qui sont moins graves et qui semblent plus en relation avec la sensibilité de notre organe.

LETTRE *de M.* Roulin *à l'Académie des Sciences, sur les Propriétés nutritives de la gélatine.*

MONSIEUR LE PRÉSIDENT,

Dans un Mémoire présenté récemment à l'Académie, M. le docteur Donné a élevé des doutes sur les propriétés nutritives de la gélatine, et, s'appuyant sur quelques expériences dont les résultats semblent opposés à ceux des essais antérieurs, il a cru devoir réclamer un nouvel examen de la question. Ce vœu n'a rien que de conforme à ceux que M. Darcet lui-même a constamment exprimés, et l'Académie peut-être jugera qu'il y a moins d'inconvéniens à suspendre pour un peu de temps les applications d'une découverte utile, qu'à laisser enraciner des défiances auxquelles les classes peu éclairées n'ont que trop de disposition. Cependant, en supposant que l'on entreprenne une nouvelle série d'expériences, comme les résultats définitifs se feront nécessairement

[redacted]

attendre beaucoup, j'ai pensé qu'il me serait permis de présenter dès à présent quelques observations qui me sont personnelles, et qui conduisent à de toutes autres conclusions que celles de M. Donné. Si je me permets quelques réflexions sur la marche qu'a suivie cet expérimentateur, ce sera seulement comme moyen de rattacher à la question certaines considérations qui me paraissent ne devoir pas y rester étrangères, et j'espère que la commission chargée de l'examen du Mémoire n'y verra point l'intention de devancer son jugement.

A l'expérience que M. Donné a faite sur lui-même, j'en opposerai une dont j'ai été le sujet, et à laquelle ont été soumis en même temps deux hommes adultes, deux jeunes gens de 15 à 18 ans, et un nègre de 50 à 60 ans. Ces cinq personnes m'accompagnaient dans une excursion que je fis vers la fin de l'année 1825 dans les forêts qui couvrent la pente occidentale de la Cordilière du Quindiù (république de Colombie). Le voyage, qui devait être seulement de deux jours, en dura quatorze, et dès la fin du troisième nos vivres étaient complètement épuisés. Cependant le guide assurait que nous étions tout près d'arriver, et nous continuâmes à aller en avant, comptant sur la nourriture que le bois nous fournirait : les forêts de la Cordilière offrent en effet presque partout une grande abondance de gibier ; mais nous nous étions engagés dans une vallée profondément encaissée, où pendant neuf jours nous ne trouvâmes pas un seul animal, pas un seul fruit bon à manger, pas un de ces végétaux à racine féculente, qui sont si communs sur les basses collines du pied de la chaîne, enfin pas un seul palmiste à chou ; seulement nous eûmes en assez grande

abondance de petits palmiers épineux, dont le cœur était mangeable, quoiqu'un peu acerbe, et des tiges d'*heliconia*, dont les parties intérieures étaient tendres et sans mauvais goût. Nous usâmes largement de l'un et de l'autre, et en comptant ce que nous mangions en marchant, et ce que nous emportions pour le faire cuire à la couchée, chacun de nous, dans les vingt-quatre heures, en consommait bien près de deux livres. Cependant nos forces baissaient rapidement, et l'abattement de l'esprit suivant celui du corps, il vint un moment où mes hommes, frappés d'une circonstance extraordinaire et qu'ils regardèrent comme un présage certain de leur perte, se couchèrent à terre pour attendre la mort, sans que mes prières non plus que mes raisonnemens parvinssent à ébranler leur résolution. Enfin le guide, qui s'était montré plus accessible à la raison que ses compagnons, et qui d'ailleurs avait à sauver la vie de son fils en même temps que la sienne, résolut de tenter un dernier effort. Il fit rôtir une de ses sandales, qui était de cuir non tanné et fort amolli par l'humidité du bois, et commença à la ronger. Nous suivîmes son exemple, et après avoir mangé chacun un tiers de semelle, ce qui ne nous coûta pas moins de deux heures de mastication, nous nous sentîmes assez bien remis pour reprendre notre route. Nous ne renonçâmes pas pour cela aux cœurs de palmiers, mais nous observâmes à chaque fois que ce mets relevait beaucoup moins nos forces qu'un morceau de cuir rôti. Enfin, après avoir mangé cinq paires de sandales et un tablier de peau de cerf comme celui dont usent les postillons, nous arrivâmes à un lieu habité. Il est vrai que dans les deux derniers jours, ayant repris les

hauteurs du bois, nous eûmes du gibier (quatre alectors et un petit tinamou); mais nous aurions pu évidemment nous passer de ce secours, et avec cinq paires de sandales qui nous restaient nous n'aurions pas perdu courage, dût l'expédition se prolonger encore de huit jours.

Pendant tout le voyage nous eûmes du sel à discrétion, le dernier lieu habité que nous avions trouvé à notre entrée dans le bois étant une saline où chaque homme avait fait gratis une petite provision pour rapporter dans sa famille. Je note cette circonstance, parce je considère le sel comme jouant un rôle de très-haute importance dans notre régime alimentaire, et comme étant de tous les élémens qui, sous une foule de combinaisons différentes, peuvent entrer dans ce régime, celui qu'il est le plus difficile d'y remplacer. M. Darcet a eu sans doute cette idée en vue quand il a conseillé de mêler à la solution de gélatine les mêmes substances salines qui se trouvent dans le bouillon ordinaire. M. Donné, au contraire, semble n'avoir considéré l'addition du sel que comme un moyen de rendre les mets agréables au palais, et il a cru remplir également bien cette indication quand il a fait usage de la gélatine, en relevant la saveur de cette substance par de l'oseille, du citron ou du rhum en place de sel. Au reste, presque tous les physiologistes qui ont fait des essais sur les propriétés alimentaires des diverses substances ont négligé cette considération; comme elle me paraît fort importante, je crois devoir m'y arrêter.

On n'a pas trouvé, que je sache, une seule nation qui ne fît usage dans ses alimens de sel, ou du moins de

bases alcalines susceptibles d'être aisément converties en sel dans leur estomac. Or, un usage si général ne saurait évidemment être considéré comme tenant à un besoin factice; il ne faudrait pas y voir non plus le résultat d'une haute prévoyance. L'homme qui sale son potage songe à le rendre non plus profitable, mais plus savoureux : il en est du goût pour le sel comme de tous les penchans que les animaux ont reçu pour leur conservation, penchans qui les portent par l'attrait du plaisir à rechercher les choses qui leur sont nécessaires, même avant que l'expérience leur en ait enseigné l'utilité.

Quand les Espagnols ont pénétré dans le Nouveau-Monde, ils y ont trouvé partout le sel objet principal et souvent unique de commerce. Dans l'état dont la civilisation était la plus avancée, au Mexique, le sel était l'objet d'un monopole, et tandis que les autres industries étaient libres, leurs produits ne payant l'impôt qu'en arrivant au marché, le sel de Tezcuco (mélange de muriate et de carbonate de soude) était exploité pour le compte du prince. Dans l'Amérique du sud, la possession des sources salées d'Enemocon avait fait du Zippa de Bogota le prince le plus puissant de tous les pays situés entre l'isthme et la ligne équinoxiale. C'était en retour de cette denrée qu'entrait tout l'or que les Espagnols trouvèrent sur le plateau, et c'est même dans le commerce qu'on en faisait au loin qu'il faut reconnaître la cause principale de l'événement le plus étrange de toute la conquête, de la rencontre des trois lieutenans Quesada, Federmann et Benalcazar, partis l'un de Sainte-Marthe, l'autre de Coro, et le troisième de Quito. Benalcazar, il est vrai, venait à la recherche du roi doré

(el dorado) de Guatavita; mais Quesada et Federmann se dirigeaient l'un de l'embouchure du Rio-Carare dans la Magdeleine, l'autre du village de la Fragua sur le Meta, vers le bourg d'Enemocon, où ils avaient appris que se fabriquait le sel dont ils avaient trouvé des entrepôts réguliers sur le bord des deux fleuves.

Le commerce du sel était quelquefois interrompu complètement par les guerres qui s'élevaient entre les diverses tribus. Dans ce cas, les peuplades éloignées de la mer ou des sources salées avaient recours à différens moyens pour remplacer le sel. Dans quelques lieux on recueillait à la surface du sol, ou sur les escarpemens des montagnes schisteuses, un mélange efflorescent de différens sels à base de soude, de chaux et même de magnésie; dans d'autres, on obtenait de petites quantités de salpêtre de houssage; enfin certains Indiens, au rapport de Gomara (*Historia de las Indias*, chap. LXXII), faisaient évaporer leur urine pour y reprendre les sels qui s'y trouvaient. Gomara est à ma connaissance le seul auteur qui signale cet usage pour l'Amérique; mais je crois que depuis peu des voyageurs l'ont aussi trouvé établi en Afrique. On sent que les différentes méthodes que je viens d'indiquer variaient nécessairement selon les localités; mais ce qui était très-général, comme nous l'apprennent les historiens de la conquête, c'était de substituer la potasse au sel. Cet alcali, quand on le destinait aux usages alimentaires, ne se préparait pas avec tous les végétaux indifféremment, mais avec le cœur d'une espèce particulière de palmier, et la lessive était, avant l'évaporation, clarifiée au moyen d'une colle animale. Cette préparation exigeant beaucoup de soins,

n'était pas à la portée des hommes engagés dans les longues expéditions de chasse ou de guerre ; mais dans ce cas, au lieu d'extraire la potasse de la cendre, on employait la cendre elle-même. Cet usage, né du besoin de peuples sauvages, a été conservé par un caprice du goût chez des hommes civilisés. Encore aujourd'hui, à Santa-Fe, on mange parfois dans les maisons les plus riches la mazamorra de Ceniza ; c'est une bouillie de maïs, à laquelle, au lieu de sel, on mêle la fleur de cendres, qu'on prend avec le dos humide de la cuiller sur la surface des charbons ardens.

Je n'ai parlé jusqu'ici du sel que par rapport à l'homme; mais je pourrais montrer aussi que pour les autres animaux à sang chaud il n'est guère moins nécessaire. S'il y avait une exception à faire, ce serait peut-être pour les animaux purement carnassiers, parce que ceux-là, dans la proie dont ils se nourrissent, trouvent tout rassemblés les différens matériaux qui devront entrer dans la composition de leur corps. Pour les chiens, qui, dans l'état de nature, ne vivent pas seulement de chair, mais mangent des racines, des fruits pulpeux, des céréales, ils se montrent assez friands de sel. Valla, dans son traité *De Physicis quæstionibus* (1529), remarque que les chiennes conçoivent plus promptement et plus sûrement quand elles ont été pendant quelque temps nourries d'alimens salés. Le même auteur a remarqué que le bois imprégné de sel devient pour les rats un mets savoureux, et que ces animaux pullulent dans les bâtimens où l'on a transporté du sel.

Pour les bêtes à cornes, les avantages du sel ont été reconnus de toute l'antiquité, et sont aujourd'hui juste-

ment appréciés par les agronomes les plus habiles. Dans l'Amérique du sud, le bétail n'est point comme chez nous l'objet de soins multipliés ; il n'a besoin ni d'abri, ni de provision de fourrages, mais il a souvent besoin de sel, et l'homme est tenu de lui en fournir dans les lieux où les herbes des pâturages n'en contiennent pas une quantité suffisante. Il faut que cette coutume ait été reconnue bien nécessaire pour qu'elle se soit établie dans des lieux où le sel, tiré de fort loin, est cher, et où le bétail est à bas prix, comme dans le haut Casanare, où un taureau de trois ans se vend de 6 à 8 piastres (30 à 40 francs). Les petites sources saumâtres qui se trouvent en un grand nombre de lieux sont bien connues des animaux domestiques ou sauvages, qui s'y rendent de fort loin, et qui, non contens d'en boire l'eau, lèchent longuement la terre imprégnée de particules salines. Cette circonstance a fait donner aux sources dont je parle, en Colombie, le nom de *lambederos* (lèchoirs), et aux Etats-Unis celui de *licks*, qui a la même signification. Une terre qui a quelque *lambederos* se vend beaucoup plus cher que celle qui n'en a pas, parce que le bétail s'y plaît davantage, et y réussit mieux. Cette avidité que montrent les vaches pour l'eau saumâtre, elles la manifestent de même pour l'urine humaine, et dans les villages elles viennent la nuit, près des maisons, lécher les places où l'on en a répandu dans le jour. Les sels contenus dans les excrétions cutanées ne les attirent pas moins ; une selle imprégnée plusieurs fois de la sueur d'un cheval ne peut être abandonnée un instant dans les champs sans courir le risque d'être aussitôt mâchée ; une chemise qu'on a portée est mâchée de même,

si on l'expose dans un lieu où le bétail ait accès, et linge lessivé même n'est pas épargné s'il n'a été ensui soigneusement lavé à l'eau claire, et bien purgé de tou potasse.

Le Vaillant a vu en Afrique ses bœufs de transpo ronger avidement, au retour de certains pâturages, l os qu'ils trouvaient épars dans le camp. Je ne cite pas l Vaillant comme une autorité bien imposante; mais dans ce cas il dit vrai, et le fait ne semble pas être ceux qu'on prend plaisir à inventer, il faut admettre q ses bœufs cherchaient dans les os des sels à base de chau à moins qu'on n'aime mieux croire que c'était la gél tine qu'ils y cherchaient.

Les chevaux et mules employés dans de longs voyag sont, comme les bêtes à cornes, exposés à souffrir l'usage d'alimens trop peu salés. Dans ce cas ils prése tent souvent un symptôme singulier, déjà signalé p M. Magendie chez des animaux nourris au sucre, l'huile, à la gomme; leur cornée est sujette à s'attaque il n'est pas rare d'observer cette maladie chez les bêt de selle qu'on mène d'une traite de Caracas à Bogota, d'être témoin bientôt après de leur singulière guériso Il se trouve sur cette route, à *Lagunillas*, près de M rida, un petit lac dont le fond est tapissé de sesqui-ca bonate de soude, et dont les eaux sont très-chargées ce sel. De plus d'une demi-lieue les animaux sentent lac; tout fatigués qu'ils sont, ils pressent le pas, et approchant ils courent; ils boivent avec une avidité e traordinaire cette eau saumâtre, dont l'usage, contin quelques jours, suffit avec le repos pour les remett

complètement, et rendre leurs yeux aussi sains que jamais.

Si des mammifères on passe aux oiseaux, on retrouve pour ceux-ci la même nécessité de sel. Ainsi on sait fort bien que pour attacher des pigeons à leur colombier, il ne suffit pas de leur y faire trouver constamment de l'eau et du grain, et l'on a soin d'y mettre encore des masses de mortier où le sel et la chaux entrent en grande proportion. Dans le cas même où les pigeons ne sortent pas, on leur donne du sel, et l'on remarque que quand on néglige cette précaution, l'altération de leur santé se manifeste par une diminution sensible de fécondité. La seiche qu'on suspend aux cages des serins remplit un objet analogue à celui du mortier salé des pigeonniers.

J'aurais encore bien d'autres faits du même genre à citer; mais ceux que j'ai présentés suffisent, ce me semble, pour établir la nécessité de faire entrer le sel dans le régime des animaux sur lesquels on essaie les propriétés nutritives des substances employées comme alimens. Je reviens maintenant à la gélatine. Je ne suis pas le seul qui en ait fait usage en la prenant dans le cuir, et j'ai depuis eu connaissance d'un grand nombre de cas très-semblables aux miens; je me contenterai d'indiquer ceux qui m'ont été racontés par les individus mêmes qui avaient eu recours à ce moyen. En 1812, la population de Carthago émigrant en masse à l'approche des Espagnols, se trouva dans cette même montagne du Quindiù, et à quelques lieues seulement plus au sud, exposée à un manque de vivres presque complet : plusieurs personnes n'eurent pendant près de dix jours d'autre nourriture que le cuir non tanné des malles abandonnées sur

la route. Dans la même Cordilière, mais plus loin, et du côté du nord, dans le paramo d'Hervé, des marchands qui conduisaient de la contrebande ont vécu de même, se trouvant enfermés dans une gorge sans issue par la crue subite et prolongée du torrent de Guarino. En 1818, une troupe de soldats colombiens qui remontait par eau d'Angostura à Pore fut abandonnée par les bateliers indiens à une saison où les hautes eaux rendaient toute pêche infructueuse. Les vivres épuisés, les soldats n'eurent pendant plus de quinze jours pour tout aliment que les cuirs qui servaient de couverture aux barraques des deux canots.

Si des hommes ont pu se soutenir plusieurs jours en mangeant du cuir, substance qui se résout entièrement en gélatine, d'où vient que lorsque M. Donné a voulu administrer à des chiens la gélatine extraite des os, qui ne diffère point chimiquement de la première, l'un de ces chiens a refusé constamment d'en manger et l'autre s'en est dégoûté dès les premiers jours? Leur répugnance prouve-t-elle quelque chose contre les propriétés nutritives de la gélatine? Je ne le crois pas. Cette répugnance au contraire me semblerait fournir une indication de haute importance si elle se présentait chez les animaux sauvages et en pleine liberté. Dans cet état, les animaux sont bien guidés par leurs impulsions pour s'approprier les substances qui leur conviennent et rejeter celles qui leur nuisent; mais du moment où ils sont soumis à l'homme, ils ne trouvent plus dans leurs penchans de conseillers aussi infaillibles. Des brebis, des chèvres s'empoisonnent assez souvent en mangeant des anémones sauvages, tandis que les chevreuils et les cerfs qui sor-

tent à l'aube pour paître sur la lisière du bois ne touchent jamais à ces mêmes plantes. Le chien, qui de tous les animaux est celui sur lequel l'influence de la domesticité s'est fait le plus sentir, a perdu encore plus sous ce rapport que le gros et le menu bétail. Il a perdu d'autant plus qu'il a été de la part de l'homme l'objet de soins plus spéciaux, à mesure que son existence a été plus intimement liée à la nôtre, il a perfectionné les qualités qui pouvaient nous être utiles; mais ce n'a été qu'aux dépens de celles qui devaient servir à sa propre conservation. Ainsi le chien de chasse se sert plus habilement de ses sens que le chien de basse-cour pour suivre et pour atteindre le lièvre que son maître doit manger; mais le gibier pris, ces mêmes sens le trompent à notre profit et à son détriment, il ne touche pas à ce gibier qui le nourrirait, tandis que son camarade qui n'aurait pas su l'obtenir en fera très-bien son repas. Qu'on ne croie pas que ce soit la crainte des châtimens qui l'arrête, car tel braque qui se laisse mourir de faim près d'une perdrix vole souvent un morceau de viande de boucherie après avoir été plus d'une fois fouetté pour le même fait. S'il ne mange pas de gibier, c'est qu'il éprouve une véritable répugnance, il est la dupe des sensations perverties. Le chien d'appartement, le bichon, le doguin ne sera pas sujet ainsi à aucune aversion déterminée; mais pour peu que l'on consulte ses goûts, son appétit ne deviendra pas moins capricieux que celui de sa maîtresse.

Les chiens demi-sauvages que j'ai trouvés en Colombie, dans les huttes des Indiens et des métis, ne sont pas, on le pense bien, gâtés comme ceux dont je viens

de parler par un excès de soins ; ceux-là, je suis porté à le croire, ne feraient pas fi de la gélatine. Je n'ai pas eu, il est vrai, l'occasion de leur en présenter ; mais je puis dire que, pour le cuir, leur goût n'a pas été plus difficile que le mien. Je me souviens que, couchant dans des cabanes sans porte, j'ai été obligé quelquefois de dormir avec mes bottes, les chiens les faisant tomber en sautant du plus haut point où je pouvais les accrocher et venant les tirer jusque de dessous ma tête. Peut-être croirait-on qu'ils étaient attirés par la graisse qui avait servi à assouplir le cuir ; mais ils ne montraient pas moins d'avidité pour des cravaches de cuir de lamentin que la graisse n'avait jamais touchées, et ils m'en ont mangé deux ou trois, tout prévenu que j'étais de leur mauvais dessein.

Il me semble que les faits que je viens d'exposer conduisent à des conclusions tout autres que celles des expériences de M. Donné, cependant je demande comme lui que les propriétés nutritives de la gélatine fassent l'objet d'un second examen ; non que ces propriétés me semblent douteuses, mais parce que je ne crois pas qu'une découverte aussi importante que celle de M. Darcet ne saurait être constatée d'une manière trop solennelle, parce que je désire que la classe pauvre qui semble devoir principalement en profiter l'accueille sans nulle défiance et ne puisse conserver l'injuste soupçon qu'on l'affame par économie.

Recevez, Monsieur le Président, etc.

La question soulevée dans le Mémoire qui a donné l'occasion de cette lettre se compose de deux parties bien distinctes ; l'une relative aux propriétés de la gélatine,

l'autre à son application au régime alimentaire des hôpitaux. Il est bien évident que dans le cas où la première partie serait résolue négativement, l'autre le serait en même temps; mais dans le cas où l'on se prononcerait pour l'affirmative sur le premier point, le second resterait encore complètement sujet à discussion. Je n'ai pas les données nécessaires pour apprécier la valeur des objections qui ont été présentées à ce sujet, et je me contenterai de les indiquer. Elles me semblent se réduire aux trois suivantes : 1° La substitution proposée n'offre pas l'économie sur laquelle on avait compté. 2° La gélatine préparée pour l'usage des hôpitaux se putréfie avec une extrême facilité, ce qui entraîne non-seulement des pertes considérables, mais encore l'inconvénient bien plus grand que dans certaines saisons le bouillon destiné au malade vient tout-à-coup à manquer. 3° Que le bouillon de gélatine des hôpitaux a un goût qui le rend désagréable aux malades.

Il est très-certain qu'un aliment pris avec dégoût ne fait pas le même bien que celui qu'on prend avec plaisir, et la différence est surtout sensible pour des convalescens; mais est-il vrai que la solution de gélatine soit si répugnante? On ne peut pas s'en rapporter entièrement au dire des malades, qui, à mesure qu'ils étaient plus mal chez eux, sont plus exigeans à l'hôpital et plus disposés à se plaindre; il ne faut pas non plus comparer cette solution avec le bouillon dans les ménages, dont la qualité dépend en partie de ce qu'il est fait en petite quantité et dans des vases de terre, mais avec le bouillon commun d'hôpital qui n'est rien moins que savoureux.

Le mode d'administration de la gélatine est probable-

ment susceptible de recevoir d'importantes améliorations. Par exemple, tout nourrissant qu'est le bouillon à la gélatine, il l'est moins, je crois, qu'un bouillon à la viande. Dans ce cas, ne pourrait-on pas, tandis qu'on donnerait au convalescent sa soupe à la gélatine avec une portion de rôti, avoir pour le malade qui ne prend pas encore d'alimens solides du bouillon fait par le procédé ordinaire.

LETTRE *de M.* E. Bary *aux Rédacteurs, sur la Détermination élémentaire du minimum de déviation qu'un rayon de lumière homogène puisse subir en traversant un prisme donné.*

MESSIEURS,

J'ai l'honneur de vous adresser un calcul tout-à-fait élémentaire, dont l'objet est de trouver le minimum de déviation qu'un rayon de lumière homogène puisse subir en traversant un prisme donné. On sait que ce minimum répond à l'égalité des angles d'incidence et d'émergence, et que dans beaucoup d'expériences de dioptrique il est avantageux de disposer les prismes de manière que cette égalité ait lieu. Ce minimum de déviation peut se déterminer, comme tous les maxima et minima, par le calcul différentiel (voir l'Optique de Lacaille ou le Traité de Physique de Biot); mais dans les cours de physique des colléges royaux, les élèves n'étant pas encore initiés à ce calcul, une telle solution ne saurait leur être présentée. Quant à la démonstration

synthétique donnée à ce sujet par Newton (*Lectiones opticæ*, *propositio* 25), elle s'appuie sur une suite de lames géométriques qu'il faudrait exposer préalablement, ce qui formerait un ensemble long et pénible. Je crois donc qu'il ne sera pas inutile, pour l'enseignement de l'optique, de communiquer à vos nombreux lecteurs une solution assez simple du problème dont il s'agit, fondée sur la trigonométrie et l'algèbre.

Soit BAC une section perpendiculaire aux arêtes du prisme donné (1); soient LI un rayon incident, I le point d'immersion, IE le rayon réfracté, E le point d'émergence, EM le rayon émergent, R le point de rencontre des rayons LI, EM suffisamment prolongés, N le point de rencontre des normales IN, EN menées aux points d'immersion et d'émergence. La déviation de la lumière n'est autre chose que l'angle ORM formé par le rayon émergent REM avec le prolongement RO du rayon incident $LIRO$.

Posons

$$NIR=u,\ NIE=x,\ NEI=x',\ NER=u',\ ORM=v,$$

l'angle réfringent $BAC=a$; nommons n l'indice de réfraction pour l'espèce de rayons simples que l'on considère; on a:

$$\sin u = n \sin x \ldots\ldots\ldots (1),$$
$$\sin u' = n \sin x' \ldots\ldots\ldots (2).$$

---

(1) Il sera très-facile au lecteur de tracer lui-même la figure à laquelle je le renvoie, pourvu qu'il marque avec soin chaque lettre à la place qui lui convient. Cette figure se trouve d'ailleurs dans tous les traités de physique.

On trouvera aisément par la considération des triangles de la figure,

$$x+x'=a,\quad v=(u-x)+(u'-x')=u+u'-a;$$

d'où

$$u+u'=v+a.$$

On pourra remplacer (1) et (2) par les équations

$$\sin u+\sin u'=n(\sin x+\sin x'),$$
$$\sin u-\sin u'=n(\sin x-\sin x');$$

ou par celles-ci :

$$2\sin\frac{u+u'}{2}\cos\frac{u-u'}{2}=2n\sin\frac{x+x'}{2}\cos\frac{x-x'}{2},$$

$$2\sin\frac{u-u'}{2}\cos\frac{u+u'}{2}=2n\cos\frac{x+x'}{2}\sin\frac{x-x'}{2};$$

ou enfin par

$$\sin\frac{v+a}{2}\cos\frac{u-u'}{2}=n\sin\frac{a}{2}\cos\frac{x-x'}{2};\ \ldots\ldots(3)$$

$$\cos\frac{v+a}{2}\sin\frac{u-u'}{2}=n\cos\frac{a}{2}\sin\frac{x-x'}{2}.\ \ldots\ldots(4)$$

Il est évident que le minimum de v correspondra au minimum de $\frac{v+a}{2}$. Or les angles u, u' étant aigus, on a $u+u'<180°$; d'où $\frac{v+a}{2}<90°$; par conséquent, pour que l'angle $\frac{v+a}{2}$ se réduise à sa moindre valeur, il faut qu'il en soit de même de son sinus. Il s'agit donc de calculer le minimum de $\sin\frac{v+a}{2}$. Ecrivons :

$$\sin\frac{v+a}{2}=y,\ \text{et}\ \sin\frac{x-x'}{2}=z.$$

Ces hypothèses donnent :

$$\cos\frac{v+a}{2}=\sqrt{1-y^2};\ \cos\frac{x-x'}{2}=\sqrt{1-z^2}.$$

On déduira, des équations (3) et (4) :

$$n\sin\frac{a}{2}\sqrt{1-z^2}=y\cos\frac{u-u'}{2}=y\sqrt{1-\sin^2\frac{u-u'}{2}}$$

$$=y\sqrt{1-\frac{n^2z^2\cos^2\frac{a}{2}}{1-y^2}};$$

$$n^2(1-y^2)(1-z^2)\sin^2\frac{a}{2}=y^2\left(1-y^2-n^2z^2\cos^2\frac{a}{2}\right),$$

et enfin,

$$z^2=\frac{(1-y^2)\left(y^2-n^2\sin^2\frac{a}{2}\right)}{n^2\left(y^2-\sin^2\frac{a}{2}\right)}\ \ldots\ldots\ldots\ (5)$$

y^2, c'est-à-dire, $\sin^2\frac{v+a}{2}$ étant plus grand que $\sin^2\frac{a}{2}$, le dénominateur de l'expression de z^2 est positif ; il en est de même de $1-y^2$; donc la réalité de z exige qu'on ait $y^2>n^2\sin^2\frac{a}{2}$, ou au moins $y^2=n^2\sin^2\frac{a}{2}$, ou $y=n\sin\frac{a}{2}$. $n\sin\frac{a}{2}$ est donc la valeur minimum de y, auquel cas $z=0$; d'où $x=x'$; on en conclut $u=u'$, et $v=2u-a$.

La déviation du rayon lumineux est donc un minimum, quand les angles d'incidence et d'émergence sont égaux. Pour calculer l'angle aigu v, on aura la

relation $\sin\frac{v+a}{2}=n\sin\frac{a}{2}$; ....(6)

d'où $v=2\,\mathrm{arc}\left(\sin=n\sin\frac{a}{2}\right)-a$.

Remarque. L'équation (6) montre que l'angle $\frac{v+a}{2}$ ne peut être construit qu'autant qu'on a $n\sin\frac{a}{2}<1$, ou $a<2\,\mathrm{arc}\left(\sin=\frac{1}{n}\right)$, ou $a<2l$, en posant $\mathrm{arc}\left(\sin=\frac{1}{n}\right)=l$.

L'angle l est, comme on le sait et comme on le déduit d'ailleurs de (1), la limite supérieure des angles qu'un rayon réfracté peut former dans le prisme avec la normale, à la surface d'immersion. Cet angle l est souvent appelé *angle limite*. On peut donc dire qu'*il n'y a lieu au minimum cherché qu'autant que l'angle réfringent du prisme est moindre que le double de l'angle qui a pour sinus l'unité divisée par l'indice de réfraction*, ou *moindre que le double de l'angle limite*.

L'équation (5) nous apprend que la relation obtenue $a<2l$ est une condition non-seulement de déviation minimum, mais encore d'émergence; car pour que le carré z^2 soit positif, il faut qu'on ait généralement $n\sin\frac{a}{2}<y$, et *à fortiori*, $n\sin\frac{a}{2}<1$, ou $a<2l$.

Dans le cas particulier de $n\sin\frac{a}{2}=1$, ou de $a=2l$, on devrait, pour que z ne fût pas imaginaire, avoir en même temps $y=1$, ou $\sin\frac{v+a}{2}=1$, et par conséquent, $v=180^\circ-a=180^\circ-2l$; d'où l'on tirerait successive-

ment $z=o$, $x=x'=\frac{a}{2}=l$, $u=u'=\frac{v+a}{2}=90°$; ce qui indique que le rayon incident est dirigé suivant le côté BI du triangle BAC, et que les angles du rayon réfracté avec les normales en I et en E étant égaux entre eux et à l'angle limite l, le rayon émergent est dirigé suivant le côté EC. On voit que *lorsque l'angle réfringent d'un prisme est double de l'angle limite, la lumière ne pourrait sortir de ce prisme que si elle y arrivait sous l'incidence de* 90°.

Ces conditions d'émergence sont d'ailleurs connues de tous les physiciens. J'ai voulu seulement prouver qu'on peut les déduire de notre équation (6).

Post-scriptum. L'objet de cette lettre était surtout de montrer par un exemple comment on peut faire descendre dans l'algèbre certaines propositions qui, au premier abord, paraissent exclusivement réservées à l'analyse transcendante. Je ne crois donc pas m'écarter de mon but, en ajoutant ici un calcul très-simple qui sert à dégager des notations différentielles la théorie de l'arc-en-ciel, et même celle des caustiques par réfraction, pourvu toutefois qu'on veuille présenter cette dernière théorie comme l'a fait Petit dans la Correspondance de l'École Polytechnique, t. II, p. 354 et suivantes.

Il s'agit de *trouver la limite du rapport de l'accroissement de l'angle de réfraction à l'accroissement de l'angle d'incidence.*

Soit i un angle d'incidence, et r l'angle de réfraction qui en dépend d'après la loi de Descartes. Soit k l'ac-

croissement de l'angle r correspondant à un accroissement donné h de l'angle i, on a :

$$\sin i = n \sin r,\quad \sin(i+h) = n \sin(r+k);$$

la trigonométrie donne :

$$\sin(i+h) - \sin i = 2 \sin\frac{h}{2} \cos\left(i+\frac{h}{2}\right),$$

d'où

$$\frac{\sin(i+h)-\sin i}{h} = \frac{\sin\frac{h}{2}}{\left(\frac{h}{2}\right)} \cos\left(i+\frac{h}{2}\right).$$

La limite du premier facteur du second membre étant 1 pour des valeurs toujours décroissantes de h, et celle du second facteur étant $\cos i$, il s'ensuit que $1 \times \cos i$ ou $\cos i$ est là limite du produit. Ainsi, à mesure que h diminue, on approche de plus en plus de l'égalité

$$\frac{\sin(i+h)-\sin i}{h} = \cos i,$$

ou de celle-ci :

$$\sin(i+h) = \sin i + h \cos i.$$

De même, à mesure que k diminue, on approche de l'égalité

$$\sin(r+k) = \sin r + k \cos r.$$

Donc, par le décroissement simultané de h et de k, on approche aussi de l'égalité

$$\sin i + h \cos i = n(\sin r + k \cos r),$$

ou de cette autre :

$$h \cos i = n k \cos r,$$

ou de :

$$\frac{k}{h} = \frac{\cos i}{n \cos r}.$$

Donc enfin $\frac{\cos i}{n \cos r}$ sera la limite de $\frac{k}{h}$, c'est-à-dire, du rapport des accroissemens des angles r et i, *C, Q, F, T.*

Sur *la composition de l'Acide camphorique et du Camphre.*

Par Mr J. Liebig.

Les propriétés qui distinguent l'acide camphorique en général, ne présentant aucune particularité frappante, n'ont fixé que peu l'intérêt des savans. Ce corps doit être placé néanmoins parmi les produits les plus remarquables, et sa composition le rend encore digne d'attention sous un point de vue particulier.

Les recherches les plus importantes sur l'acide camphorique ont été publiées par R. Brandes dans le journal de Schweigger, 38, 267.

Il a décrit sa préparation ainsi que les sels qu'il forme avec beaucoup d'exactitude et de netteté.

Avant Brandes, Bouillon-Lagrange s'était occupé de la préparation des camphorates (Ann. de Chim., t. XXIII et XXVII). Lorsqu'on compare les résultats de ces chimistes, on y trouve de grandes différences ; c'est ainsi, par exemple, que les camphorates de potasse, de soude, de baryte, sont, d'après Bouillon-Lagrange, des sels peu solubles qui demandent 200 à 300 parties d'eau pour se dissoudre ; tandis que, d'après Brandes, les mêmes sels sont très-solubles et déliquescens.

Ces contradictions n'ont pas échappé à Brandes ; néan-

moins on ne doit pas, comme il le croit, les attribuer une erreur d'observation de la part de Bouillon, mai des différences essentielles dans la nature des acic camphoriques sur lesquels ces deux chimistes ont tı vaillé.

Du camphre traité par de l'acide nitrique concen se fond, comme on sait, en un liquide jaunâtre. Par u digestion prolongée, celui-ci finit par disparaître ent rement, et la liqueur acide laisse déposer par le refr dissement une grande quantité de cristaux blancs opaqı qui lorsqu'on les fait bouillir dans l'eau communiqu à sa vapeur une odeur de camphre. Ces cristaux s l'acide camphorique de Bouillon, qui donne avec tou les bases des sels insolubles ou peu solubles.

Ces cristaux sont une combinaison chimique camphre et d'acide camphorique, que l'on peut pré rer directement, en dissolvant du camphre dans de l cide camphorique fondu à une très-douce chaleur.

Si l'on traite cette substance une seconde fois par l'acide nitrique concentré, on obtient des cristaux p transparens d'acide camphorique qui donnent exactem les sels que Brandes a décrits.

J'avais considéré cet acide comme pur, quoi chauffé avec de l'eau il répandît encore l'odeur camphre, que je croyais lui appartenir.

J'ai soumis cet acide à l'analyse, et, pour en déter ner le poids atomique, j'ai choisi le camphorate plomb; j'ai préparé ce sel en versant une dissolu bouillante d'acide camphorique dans une dissolu d'acétate de plomb et lavant à l'eau bouillante le pr pité blanc qui s'était formé.

L'acide ne contenait point d'eau de cristallisation.

0,785	de camphorate de plomb ont fourni	0,527	de sulf. de plomb;
1,129	....	0,772	

D'après ces analyses l'équivalent de l'acide est 140,34.

Pour déterminer le carbone, on brûla par le procédé ordinaire, avec de l'oxide de cuivre, du camphorate de plomb et de l'acide cristallisé, séché sous le récipient de la machine pneumatique.

0,261 gr. de sel de plomb donnèr. à	27″, 8‴	et 24° c.	166 c. c. de gaz;
0,202	27 ,10	— 23°	120
0,100	27 ,11	— 22°	122
0,100	27 ,11	— 21°	124

0,849 de camphorate de plomb donnèrent..... 0,260 d'eau.

D'après une moyenne de ces quatre analyses, 100 parties de cet acide contiennent :

61,4098	carbone,
6,8070	hydrogène,
31,7832	oxigène.

Si l'on essaie de calculer ces nombres d'après le poids atomique trouvé, on obtient :

	En atomes.		Calculé.
Carbone	8,61828	12 atomes.	9,1724
Hydrogène	0,95429	15 atomes.	0,9360
Oxigène	4,46143	4 atomes.	4,0000
	14,03200		14,1084

On voit que les différences pour le carbone et l'oxigène dans les résultats trouvés par le calcul et par l'expérience sont telles que l'analyse pourrait à peine être considérée comme approximative.

Par ce motif, on chauffa une nouvelle portion d'ac
camphorique avec de l'acide nitrique, et on contir
l'action jusqu'à ce que, bouilli avec de l'eau, il ne co
muniquât plus l'odeur du camphre à sa vapeur.

Le camphorate de plomb préparé avec cet acide
décomposé par l'acide sulfurique, et de 1,105 de sel
plomb on obtint 0,760 de sulfate de plomb, ce
donne 135,67 pour le poids atomique de l'acide.

0,220^g de camphorate de plomb fournirent de plu
14° c. et 331‴ b. 121 c. c. de gaz, et 0,290 du même
donnèrent 0,090 d'eau.

Si l'on rapporte la composition de l'acide campho
que, telle que cette analyse la donne, au poids atomiq
trouvé, on obtient les nombres suivans :

		Calculé.	Trouvé.
10 at. de carbone......	76,4370 en 100 p.	56,29	56,16
15 at. d'hydrogène....	9,3597............	6,89	6,98
5 at. d'oxigène.......	50,0000...........	36,82	36,85
	135,7967		

Le rapport des élémens de cet acide donne lieu à d
considérations sur lesquelles j'ai déjà fourni quelqu
indications plus haut.

Plusieurs chimistes, au nombre desquels je me com
tais moi-même, basent leurs calculs sur l'hypothèse q
deux volumes d'hydrogène sont équivalens à un aton
de ce gaz, tandis que d'autres prennent un volume pou
un atome.

Comme il n'existe pas de preuve en faveur de l'un
ou de l'autre de ces hypothèses, ce n'était guère qu'un
plus grande probabilité qui aurait pu autoriser un choi

La composition de l'acide camphorique ne laisse plus aucun doute à cet égard.

Cet acide contient 15 atomes d'hydrogène, si l'on prend un volume pour l'atome, et 7 ½ si on le fait égal à deux volumes.

L'on peut dire ici avec certitude que 7 ½ atomes d'hydrogène ne peuvent provenir que d'une faute dans l'analyse, ce qui n'a pas eu lieu; car pour prévenir cette objection, j'ai mis à cette analyse bien plus de soins qu'elle n'en eût mérité sans cela. D'un autre côté, on voit que 15 atomes d'hydrogène doivent être la proportion la plus exacte par rapport aux autres élémens.

Lorsqu'on traite le camphre par l'acide nitrique, on ne remarque aucune effervescence, comme cela a lieu pour d'autres décompositions de ce genre; il ne se dégage point d'acide carbonique, et ce fait conduit à l'idée que le camphre pourrait ne différer de l'acide camphorique que par la proportion d'oxigène qu'il contient.

L'analyse du camphre que Saussure a publiée et d'après laquelle ce corps pourrait être considéré comme un composé de $C^{7}H^{12}O$ n'appuie point cette opinion, car cette composition ne cadre nullement avec celle de l'acide camphorique; c'est ce qui m'a porté à répéter l'analyse du camphre.

Je fais observer ici que je ne possède pas la conviction intime de son exactitude, n'ayant aucun moyen de vérification, ce que je ne veux point dissimuler, car la combustion d'un corps aussi riche en carbone et aussi volatil que le camphre présente des difficultés qu'un autre vaincra peut-être plus heureusement que moi.

J'ai fait en effet une nombreuse série d'analyses, et j'ai

observé que dans presque toutes il se formait pendant la combustion un peu de vapeur blanche qui restait mêlée au gaz, même en employant des tubes de dix-huit pouces de long.

J'ai adopté les deux analyses suivantes comme étant les plus exactes, parce que les vapeurs blanches qui s'y sont produites étaient à peine sensibles.

0,100 gr. de camphre donnèrent à	23°	et 27″,9‴	b.	162 c. c. de gaz.
0,100	21	— 27 ,9	b.	164

0,255 gr. de camphre ont fourni.......	0,230 d'eau.
0,225	0,191

Si l'on prend la moyenne des deux analyses, le camphre contient, sur 100 parties,

Carbone	81,763,
Hydrogène	9,702,
Oxigène	8,535.

D'après cette analyse, on peut considérer le camphre comme composé de :

1 at. oxigène,
18 — hydrogène,
12 — carbone,

ou de $6(2C+3H)+O$.

Or, si l'on exprime la composition de l'acide camphorique par la formule $5(2C+3H)+5O$, il résulte du camphre, si chacun des atomes de ce dernier prend 5 atomes d'oxigène ; et dans ce cas, 5 atomes de camphre produisent 6 atomes d'acide camphorique.

Le camphre agit d'après cela comme un corps simple, et cette action remarquable n'a lieu pour aucun autre corps organique, si l'on en excepte la transformation

de l'indigo incolore en indigo coloré. Une certaine disposition des particules paraît être ici la cause de ce que l'affinité des élémens simples pour l'oxigène est subordonnée à l'affinité de la combinaison.

Il est difficile de se représenter comment 6 atomes d'acide camphorique peuvent résulter de 5 atomes de camphre. Une des causes en est sans doute que le vrai poids atomique de l'acide camphorique nous est inconnu, et que nos idées se laissent guider par l'habitude.

Nous savons, par exemple, que 2 atomes de chlore équivalent à 1 atome d'oxigène; on peut se représenter tout aussi bien que dans des sels qui sont formés par certains acides organiques, il faille plusieurs atomes d'une combinaison acide composée pour saturer la quantité de base que nous appelons un poids atomique.

C'est ainsi qu'on peut admettre que dans les camphorates, 5 atomes d'une combinaison composée de $O\,C^2\,H^3$, sont équivalens à un atome d'acide sulfurique; on peut se représenter de même que dans les benzoates 3 atomes d'un composé de $C^8\,H^4\,O$, et que dans les gallates 3 atomes d'une combinaison exprimée par $C^2\,H^2\,O$ soient nécessaires pour saturer un atome de base.

Les gallates et les benzoates basiques ne seraient, d'après cela, que des combinaisons d'un atome de base avec un atome de cette combinaison simple.

Cette opinion n'est pas appuyée par la composition de l'acétate basique et du succinate basique de plomb, etc. Si, au contraire, cela était le cas, cette hypothèse serait plus qu'une idée émise pour s'expliquer une anomalie apparente.

Prix *décernés par l'Académie royale des Sciences, dans sa séance publique, pour l'année* 1831.

1. *Grand prix des Sciences naturelles.*

L'Académie avait proposé pour sujet du grand prix de physique de cette année,

De faire connaître, par des recherches anatomiques et des figures exactes, l'ordre dans lequel s'opère le développement des vaisseaux, ainsi que les principaux changemens qu'éprouvent en général les organes destinés à la circulation du sang chez les animaux vertébrés, avant et après leur naissance, et dans les diverses époques de leur vie.

Elle n'a reçu qu'un Mémoire, portant pour épigraphe :

In minimis maxima patientia.

Quoique ce Mémoire n'ait point résolu la question proposée, surtout en ce qui concerne l'état antérieur à la naissance, et les différens degrés de la transformation, comme il contient des recherches nombreuses et une représentation faite d'après nature des organes de la circulation dans un assez grand nombre d'animaux de diverses classes, l'Académie a cru devoir lui accorder, à titre d'encouragement, la somme entière destinée au prix.

M. le président ouvre le billet attaché à cet ouvrage, il porte le nom de M. Martin de Saint-Ange, docteur-médecin de la Faculté de Paris.

2. *Prix fondé par M. Alhumbert.*

L'Académie avait proposé la question suivante :

Exposer d'une manière complète et avec des figures les changemens qu'éprouvent le squelette et les muscles des grenouilles et des salamandres dans les différentes époques de leur vie.

Elle a reçu trois Mémoires portant pour épigraphes :

N° 1. Γίνεσθαι καὶ ἀπόλεσθαι τοῦτο.

N° 2. *Corpora vertuntur; nec quod fuimusve sumusve cras erimus.*

N° 3. *Omnia e circulatione.*

L'Académie a décerné le prix au Mémoire n° 2, dont l'auteur a examiné un plus grand nombre d'espèces, les a considérées sous des rapports plus divers, et présenté plus de faits nouveaux ; néanmoins elle a cru devoir accorder une mention très-honorable au Mémoire n° 3, dans lequel l'ostéologie de la grenouille et de la salamandre est décrite et représentée avec une grande exactitude et discutée avec beaucoup de soin.

M. le président ouvre le billet attaché au n° 2, il porte le nom de M. Dugès, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.

Sur la demande de l'auteur, M. le président ouvre le billet cacheté attaché au n° 3, qui a obtenu une mention honorable. Le nom qui s'y trouve porté est celui de M. Martin de Saint-Ange.

3. *Prix de physiologie expérimentale, fondé par M. le baron de Montyon.*

L'Académie a arrêté que la médaille de l'Institut en or sera décernée aux savans dont les noms suivent, comme témoignage de l'estime que lui inspirent leurs travaux :

1°. M. Baer, psur son ouvrage sur le développement des animaux, spécialement celui des oiseaux;

2°. M. Burdach, pour son grand travail sur le cerveau, et son travail de physiologie sur la génération ;

3°. M. Rathke, pour son ouvrage sur le développement de l'écrevisse ;

4°. M. Poiseuille, pour la continuation de ses recherches sur le phénomène de la circulation;

5°. M. Panizza, pour ses recherches sur le système veineux et lymphatique des organes de la génération;

5°. M. Rusconi, pour l'ensemble de ses travaux sur l'organisation des reptiles amphibiens à l'état d'adulte et de têtard ;

7°. M. Jacobson, pour la continuation de ses recherches sur le système veineux rénal, et sur les capsules sur-rénales.

4. *Prix fondé par M. de Montyon, en faveur de celui qui aura découvert les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.*

L'Académie a reçu cinq pièces : elle a arrêté de réserver les Mémoires n°s 1 et 5 pour le concours de 1832, et d'accorder à M. Parent Duchatelet une somme de *quinze cents francs* à titre d'encouragement pour les nombreux

travaux qu'il a publiés dans le but d'améliorer le sort des ouvriers.

5. *Prix fondé par M. de Montyon, en faveur de ceux qui auront perfectionné l'art de guérir.*

L'Académie a reçu trente ouvrages imprimés ou manuscrits destinés à concourir à ce prix.

1°. Elle a arrêté qu'une somme de *six mille francs* serait accordée à M. Courtois, pour la découverte de l'iode ;

2°. *Quatre mille francs* à M. Coindet, pour l'avoir appliqué contre le goître, et indiqué l'emploi que l'on pourrait en faire contre les scrophules;

3°. *Six mille francs* à M. Lugol, pour avoir constaté la méthode à suivre pour cet emploi et en avoir obtenu d'heureux résultats ;

4°. *Deux mille francs* à M. Serturner, pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine, et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales ;

5°. *Six mille francs* à M. Amussat, pour ses recherches relatives à l'emploi de la torsion des artères, tant à titre de dédommagement pour les dépenses qu'il a dû faire, qu'à titre d'encouragement pour conduire à leur terme des travaux qui promettent de grands et utiles résultats ;

6°. *Six mille francs* à M. Leroy (d'Étiolles), pour l'application qu'il a faite à la lithotritie de la pince à trois branches, instrument tellement essentiel qu'il a passé dans la plupart des appareils destinés à cette opération ;

7°. *Deux mille francs* à M. Hatin, pour ses instrumens propres à faciliter la ligature des polypes des arrière-narines.

6. *Prix de statistique, fondé par M. de Montyon.*

L'Académie a reçu cinq Mémoires.

Le prix, consistant en une médaille d'or de la valeur de *cinq cent trente francs*, a été décerné à M. Robiquet aîné, ancien ingénieur en chef des ponts et chaussées, auteur de l'ouvrage intitulé : *Statistique de la Corse.*

PROGRAMME *des Prix proposés par l'Académie royale des Sciences pour les années* 1832 *et* 1833.

Grand prix de physique pour 1833.

L'Académie propose pour sujet du grand prix de physique à distribuer à sa séance publique de 1833, les questions suivantes :

Les organes creux que M. Schultz a désignés sous le nom de vaisseaux du latex, existent-ils dans le grand nombre des végétaux, et quelle place y occupent-ils ? Sont-ils séparés les uns des autres ou réunis en un réseau par de fréquentes anastomoses ? Quelles sont l'origine, la nature et la destination des sucs qu'ils contiennent ? Ces sucs ont-ils un mouvement de translation, et à quelle cause, soit interne, soit externe, faut-il attribuer ce mouvement ? Enfin, jusqu'à

quel point est-on en droit d'adopter ou de rejeter l'opinion de quelques physiologistes modernes qui admettent dans les végétaux une circulation de sucs comparable à celle du sang dans les animaux?

Les concurrens devront joindre à leurs Mémoires des dessins anatomiques faits d'après nature.

Ils les feront parvenir au secrétariat de l'Institut avant le premier janvier 1833.

Ce terme est de rigueur.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de *trois mille francs.*

Prix d'astronomie fondé par M. de Lalande.

La médaille fondée par M. de Lalande, pour être donnée annuellement à la personne qui, en France ou ailleurs (les membres de l'Institut exceptés), aura fait l'observation la plus intéressante, ou le Mémoire le plus utile aux progrès de l'astronomie, sera décernée dans la séance publique du premier lundi de juin 1832.

Le prix sera double et consistera en une médaille d'or de la valeur de *douze cent soixante dix francs.*

Prix de physiologie expérimentale, fondé par M. de Montyon.

Feu M. le baron de Montyon a offert une somme à l'Académie des sciences, avec l'intention que le revenu fût affecté à un prix de physiologie expérimentale à décerner chaque année, et le Roi ayant autorisé cette fondation par une ordonnance en date du 22 juillet 1818,

L'Académie annonce qu'elle adjugera une médaille

d'or de la valeur de *huit cent quatre-vingt-quinze francs* à l'ouvrage imprimé ou manuscrit qui lui paraîtra avoir le plus contribué aux progrès de la physiologie expérimentale.

Le prix sera décerné dans la séance publique du premier lundi de juin 1832.

Prix de mécanique, fondé par M. de Montyon.

M. de Montyon a offert une rente sur l'État, pour la fondation d'un prix annuel, autorisé par une ordonnance royale du 29 septembre 1819, en faveur de celui qui, au jugement de l'Académie royale des sciences, s'en sera rendu le plus digne, en inventant ou en perfectionnant des instrumens utiles aux progrès de l'agriculture, des arts mécaniques et des sciences.

Ce prix sera une médaille d'or de la valeur de *mille francs*. Les ouvrages ou Mémoires adressés par les auteurs, ou, s'il y a lieu, les modèles des machines ou des appareils, devront être envoyés franc de port au secrétariat de l'Institut, avant le 1er janvier 1832 (1).

RÉDUCTION *du Titane métallique.*

PAR Mr J. LIEBIG.

Henri Rose a observé que le chlorure de titane et d'ammoniaque découvert par lui, se sublimait par la chaleur, et qu'à une plus haute température une partie

(1) Pour les prix Montyon, voir les programmes publiés l'an dernier.

de ce sel se réduisait en titane métallique qui recouvre en lame extrêmement mince la place du sel. C'est sur cette observation que se base la méthode suivante, par laquelle on peut se procurer à peu de frais une quantité quelconque de ce métal.

On introduit dans un tube de verre de 2 à 3 pieds de long, et d'un demi-pouce de large, du chlorure de titane et d'ammoniaque récemment préparé. Cette substance, sans être tassée, ne doit remplir qu'à peu près la moitié du tube. Celui-ci est placé horizontalement sur un fourneau, et communique à un appareil d'où se dégage du gaz ammoniaque que l'on fait passer, pour bien le dessécher, à travers un tube de potasse caustique.

On entoure alors de charbons ardens la partie vide du tube pendant qu'il est traversé par un faible courant d'ammoniaque. Peu à peu on chauffe également la partie qui contient le sel, et l'on augmente insensiblement la chaleur, jusqu'à ce que le tube commence à se ramollir.

Le chlorure de titane et d'ammoniaque est entièrement réduit, et, après le refroidissement du tube, on peut en retirer le métal sous forme d'une poudre d'un bleu violâtre foncé, ou bien en paillettes cohérentes, ayant l'éclat du cuivre. Il faut se garder de l'exposer à l'air avant le refroidissement, parce qu'il s'y enflamme très-facilement, et se convertit en acide titanique. En se servant, pour la réduction du titane, du chlorure de titane et d'ammoniaque *sublimé*, on obtient ce métal sous forme de groupes cristallins et très-brillans.

La partie la moins échauffée du tube se bouche souvent par l'hydrochlorate d'ammoniaque qui s'y amasse; c'est pourquoi il est bon d'y introduire un tube plus étroit jusqu'à la distance de 6 à 8 pouces, et d'essuyer de temps en temps le sel ammoniac qui s'y attache.

Probablement que l'on pourra réduire de la même manière le tungstène, le molybdène, etc.

J'ai fait de vains essais pour réduire d'après ce procédé le silicium et l'aluminium.

SUR *l'extraction du Chrôme métallique.*

PAR Mr J. LIEBIG.

Quand on fait passer un courant de gaz ammoniaque sec sur la combinaison du chloride de chrôme et d'ammoniaque, chauffée au rouge dans un tube de verre, ce corps est complètement décomposé, et l'on obtient du chrôme métallique pulvérulent et noir, auquel on peut donner par le brunissoir l'éclat métallique, qui s'enflamme à la chaleur rouge, et se convertit en une poudre brune.

Quand on fait passer du gaz ammoniaque dans du chloride de chrôme, la combinaison a lieu quelquefois avec dégagement de lumière, le vase se remplit d'une flamme d'un rouge pourpre, qui apparaît jusqu'à l'entière saturation du chloride de chrôme.

On obtient du chrôme métallique d'une manière plus simple encore, en réduisant du chlorure de chrôme par l'ammoniaque dans les mêmes circonstances; mais alors le métal, au lieu d'être noir, est d'un brun chocolat.

La préparation du chlorure de chrôme est si connue, qu'il paraîtrait superflu d'en dire davantage, si elle ne présentait pas tant d'intérêt par elle-même.

Quand on évapore la dissolution neutre d'oxide de chrôme dans l'acide hydrochlorique, on obtient, comme on sait, une masse verte qui n'éprouve aucun changement, et ne laisse pas dégager d'eau à une température plus élevée de quelques degrés que celle de l'eau bouil-

lante. Ce n'est qu'à une température de 200 à 300° qu'elle commence à se boursouffler, et qu'elle se convertit, en perdant son eau, en une masse brillante, spongieuse, cristalline, de couleur fleur de pêcher. Cette masse n'est pas un sublimé, comme on le croit ordinairement, car cette combinaison n'est pas du tout volatile. La conversion d'un hydrochlorate en chlorure ne peut être démontrée d'une manière aussi convaincante sur aucun autre composé.

En calcinant le chlorure avec le contact de l'air, on obtient un oxide de chrôme d'une si belle couleur, que l'on pourra peut-être employer avec avantage ce mode de préparation dans les fabriques de porcelaine. Si l'on emploie la méthode de Frik, il suffit d'évaporer l'hydrochlorate sans le précipiter, et de calciner le sel desséché.

En faisant passer sur du chlorure de chrôme chauffé du gaz acide hydrosulfurique, on obtient du sulfure de chrôme cristallin, d'un noir brillant.

Le chrôme métallique, préparé d'après la méthode ci-dessus, se brûle à l'air pendant la calcination, mais il ne prend pas la couleur verte, ce qui devrait arriver quand même le métal serait encore mêlé de chlorure de chrôme. Je n'ai pas examiné si l'oxide ainsi obtenu diffère dans sa composition de l'oxide vert ordinaire (1).

---

(1) D'après Wöhler, si l'on fond ensemble, en proportions convenables, du chlorure de chrôme avec du sel ammoniac et du carbonate de soude, on n'obtient point de chrôme métallique, mais de l'oxide de chrôme en petites paillettes cristallines, et en outre des cristaux transparens et d'un beau vert, composés de chlorure de sodium, et probablement de chlorure de chrôme.

Jours	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	État du ciel a midi.	Vents à midi
1	745,62	+14,5	76	745,36	+16,9	64	744,28	+17,5	60	743,40	+13,4	76	+17,5	+ 6,5	Petit s éclairc.	S. E.
2	745,00	+18,3	64	745,35	+21,0	53	745,76	+18,8	58	747,80	+13,8	80	+21,5	+10,8	Très-nuageux	S.
3	750,03	+18,1	68	750,42	+20,2	60	748,27	+19,0	60	750,14	+14,0	80	+20,2	+10,0	Nuageux.	S.
4	748,93	+16,0	74	747,35	+19,8	60	745,70	+18,0	58	749,50	+ 8,5	85	+19,8	+ 8,5	A demi couvert.	S O fort.
5	749,17	+10,2	76	748,76	+13,7	76	747,00	+ 6,5	70	750,25	+ 6,7	82	+13,7	+ 6,7	Très-nuageux.	S.
6	753,54	+12,5	62	753,45	+14,5	53	753,41	+12,5	70	754,10	+ 8,8	84	+14,5	+ 5,8	Quelques éclaircies.	O. S. O. fort.
7	756,65	+ 5,2	89	756,74	+ 5,2	85	757,05	+ 6,2	8[illegible]	758,76	+ 6,7	86	+ 6,7	+ 4,2	Pluie.	E. N. E.
8	759,16	+10,5	80	759,85	+13,0	60	759,55	+14,8	55	760,17	+10,8	62	+14,8	+ 5,8	Nuages.	E.
9	761,20	+12,0	64	760,56	+17,0	52	758,92	+16,2	50	758,50	+10,7	6[illegible]	+16,2	+ 5,7	Serein.	E. N. E.
10	757,13	+10,8	63	756,53	+13,5	62	755,32	+16,5	52	755,65	+11,3	60	+16,5	+ 8,5	Pluie.	E.
11	756,80	+12,0	56	757,04	+15,2	52	757,30	+17,6	45	758,40	+13,7	50	+17,6	+ 6,6	Serein.	E. N. E.
12	758,34	+17,3	58	757,54	+18,3	48	756,30	+18,0	42	756,47	+11,5	53	+18,3	+ 6,5	Beau.	E
13	754,32	+18,5	56	753,75	+21,5	41	753,24	+20,5	40	753,52	+17,6	55	+21,8	+ 8,2	Très-nuageux.	S. S. O.
14	755,80	+11,2	70	755,44	+12,5	60	754,60	+14,0	56	755,10	+ 8,5	58	+14,0	+ 7,2	Quelq. pet. nuages.	N. E. fort.
15	755,48	+10,7	53	755,32	+12,7	47	754,54	+14,1	43	756,04	+12,0		+14,5	+ 4,2	Légers nuages.	N. E.
16	758,80	+14,2	50	759,30	+16,0	49	759,20	+17,3	41	760,20	+14,5	50	+17,3	+ 6,5	Beau.	N.
17	760,48	+19,0	51	759,34	+20,0	40	758,30	+20,7	40	757,42	+17,2	44	+20,7	+ 8,7	Beau.	E. S. E.
18	754,92	+18,3	50	754,05	+20,0	48	752,67	+21,8	43	751,20	+17,3	45	+21,8	+11,0	Serein.	E.
19	747,15	+16,2	60	747,55	+18,7	60	747,48	+18,5	70	749,73	+13,2	82	+18,7	+13,2	Pluie.	S. S. O.
20	752,04	+14,3	78	751,86	+20,0	60	751,42	+18,0	61	751,94	+14,0	75	+20,0	+12,5	Pluie.	N.
21	752,47	+16,7	74	752,25	+20,0	61	752,38	+16,2	63	753,18	+15,5	83	+20,0	+10,7	Nuageux.	N. E.
22	754,02	+18,1	70	754,05	+19,5	65	753,93	+20,5	60	754,95	+14,0	80	+20,5	+12,0	Couvert.	N. O.
23	752,75	+17,7	78	751,68	+21,0	63	750,09	+22,5	60	751,02	+18,5	76	+23,2	+13,7	Très-nuageux.	N.
24	750,27	+19,1	72	750,20	+21,8	68	749,40	+22,0	65	749,45	+18,4	81	+23,3	+14,5	Couvert.	S.
25	750,92	+17,0	80	751,05	+19,0	75	751,05	+19,5	72	751,60	+17,0	82	+19,5	+15,0	Couvert.	S. O.
26	751,16	+20,6	72	749,93	+21,4	68	749,36	+23,8	58	749,50	+16,5	80	+23,8	+14,5	Eclaircies.	E.
27	748,77	+17,5	76	748,80	+20,2	69	748,84	+20,2	60	750,20	+15,5	78	+21,0	+13,7	Très-petites éclairc.	S. O
28	751,66	+16,3	70	754,51	+18,3	62	755,20	+17,5	62	756,77	+14,5	76	+18,3	+13,0	Couvert.	O.
29	756,80	+16,7	80	755,83	+21,5	63	754,40	+22,0	52	754,88	+15,2	80	+22,0	+13,2	Couvert.	S. O.
30	753,85	+17,8	80	753,93	+19,0	70	753,67	+18,6	70	755,27	+15,5	84	+19,5	+13,8	Pluie.	S. O.
31	754,90	+18,2	74	753,90	+20,1	68	752,06	+20,7	61	744,78	+16,7	70	+20,7	+13,5	Couvert	E.
	752,69	+12,8	72	752,46	+15,3	61	751,71	+14,9	60	752,84	+12,5	76	+16,1	+ 7,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
	755,41	+15,2	58	755,15	+17,5	50	754,54	+18,1	48	755,02	+13,9	57	+18,5	+ 8,5	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 6,420
	752,61	+17,7	75	752,58	+20,2	66	751,9[illegible]	+20,3	62	752,45	+16,1	78	+21,1	+13,4	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse 5,950
	753,57	+15,3	69	753,30	+17,7	59	752,71	+17,8	57	753,40	+13,6	71	+18,6	+ 9,8	Moyennes du mois,	+14,2.

SUITE.

Considérations générales *sur les Changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps, par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques; et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.*

Par M. Becquerel.

SECONDE PARTIE.

§ Ier. *Considérations générales sur le développement de l'électricité dans tous les corps par le frottement.*

Coulomb, qui s'est livré avec un esprit philosophique à des recherches sur le développement de l'électricité par friction, a essayé de remonter aux causes de ce singulier phénomène; mais tous ses efforts l'ont conduit seulement à conjecturer que la dilatation et la compression éprouvées par les particules des surfaces des corps aient une influence déterminante sur la nature de l'électricité développée sur chacune d'elles. L'état de la science ne lui permit pas alors de tirer d'autre conséquence de ses expériences. M. Dessaignes, après lui, a té un grand nombre de faits à cette branche de nos aissances; mais comme il n'a suivi aucune marche tique dans ses recherches, il est difficile souvent saisir les rapports. Depuis dix ans, les découvertes

sur cette partie de la physique se sont tellement multipliées que l'on peut, en coordonnant les faits et y ajoutant quelques observations nouvelles, hasarder des considérations théoriques sur les causes qui produisent le dégagement de l'électricité par frottement. Je vais présenter le résultat de mes observations à cet égard avec toute la réserve cependant que l'on doit avoir dans une question aussi importante et qui est encore enveloppée de tant d'obscurité.

Dans le frottement et la pression, l'élasticité des particules paraît avoir une certaine influence sur le dégagement de l'électricité; mais quelle est cette influence? On croit généralement que le frottement est dû à l'entrelacement réciproque des aspérités qui recouvrent les surfaces de contact; mais est-ce bien là la cause unique du phénomène? L'action des molécules les unes sur les autres ne contribue-t-elle pas aussi à sa production? On cite en faveur de la première opinion que le frottement est d'autant plus grand que les corps sont plus rudes et plus couverts d'aspérités; et en faveur de la seconde, que si l'on prend deux plaques de marbre ou deux plaques de verre parfaitement polies, et qu'on les fasse glisser l'une sur l'autre, pour qu'elles se touchent le plus exactement possible, elles finissent par adhérer fortement l'une à l'autre, indépendamment de la pression de l'air, puisque cet effet a encore lieu dans le vide. On a remarqué, en outre, que les mêmes corps, après être restés pendant quelque temps en contact, opposaient plus de résistance à leur séparation que dans le premier moment; tout porte donc à croire que l'attraction moléculaire est aussi une des causes du frottement. Cette réaction, en dé-

terminant un dérangement dans l'état d'équilibre des molécules, doit troubler aussi celui des forces électriques, car il est hors de doute maintenant qu'il y a dégagement d'électricité toutes les fois que les molécules des corps éprouvent un déplacement quelconque. De plus, l'action chimique étant ordinairement une des causes principales du dégagement de l'électricité, ne doit-on pas rechercher aussi jusqu'à quel point les altérations passagères qu'éprouvent les surfaces des corps pendant le frottement influent sur la production des phénomènes? Enfin ces phénomènes, qui ont tant de rapports avec ceux de la chaleur, ne seraient-ils pas dûs comme eux à des mouvemens vibratoires d'un ordre particulier de la substance éthérée qui est censée répandue dans tout l'espace? Voilà plusieurs questions fondamentales à examiner qui se rattachent naturellement à l'arrangement des molécules dans ces corps. J'envisage, comme on voit, le dégagement de l'électricité par friction, de la manière la plus générale et sans esprit de système, puisque je mets en avant toutes les causes probables qui peuvent y concourir.

Nos connaissances sur les phénomènes électriques de frottement sont peu étendues et se bornent aux faits suivans : lorsque l'on frotte deux corps l'un contre l'autre, ils prennent chacun un excès d'électricité contraire; celui qui a un aspect vitreux manifeste assez généralement l'électricité positive, et celui dont la surface est recouverte d'aspérités, l'électricité contraire. Le corps dont on élève la température acquiert la tendance négative; les plus légères circonstances décident souvent du partage de l'électricité dans les corps mauvais conducteurs; l'état de leur surface paraît donc avoir autant

d'influence sur la production du phénomène que nature de la substance. Ces données, comme on voi nous laissent dans l'ignorance la plus absolue sur cause du dégagement de l'électricité. Sans prétendre faire connaître, je crois pouvoir démontrer qu'elle liée jusqu'à un certain point à celle qui produit chaleur.

§ II. *Du développement de l'électricité dans les méta par le frottement et la chaleur.*

Pour procéder avec méthode et aller du simple composé, je commencerai par les métaux dont les eff électriques de friction ne sont pas aussi variables q dans les autres corps, quand il existe de légères dif rences dans l'état de leurs surfaces. J'ai fait connaître, y a quelques années, le fait suivant : lorsque l'on fixe chaque bout du fil d'un galvanomètre une plaque métal différent et qu'on pose les deux plaques l'une s l'autre, en les maintenant à la température de l' ambiant, il n'y a aucun dérangement dans l'équilib des forces électriques; mais pour peu qu'on les fa glisser l'une sur l'autre avec un léger frottement, ch cune d'elles prend un excès d'électricité contraire q donne naissance aussitôt à un courant. En soumetta ainsi à l'expérience un certain nombre de plaques mét liques, on forme le tableau suivant dans lequel chaq métal est négatif par rapport à ceux qui le suivent positif par rapport à ceux qui le précèdent : bismut nikel, cobalt, palladium, platine, plomb, étai cuivre, or, argent, zinc, fer, cadmium, arsenic, an

moine. Cet ordre est précisément le même que celui obtenu dans des circuits formés de deux des métaux précédens, quand on élève la température de l'une des jonctions, tandis que celle de l'autre reste constante. Rien n'annonce que des actions chimiques ordinaires l'aient déterminé, car l'or et le platine, ainsi que les métaux qui éprouvent peu d'altération à l'air, devraient se trouver à la suite les uns des autres. L'espèce d'électricité acquise par chaque lame est indépendante du plus ou moins de frottement que chacune d'elles éprouve; en effet, au lieu de plaques, opérons avec des cylindres d'un décimètre de longueur et de 3 à 4 millimètres de diamètre. Prenons d'abord un cylindre de fer et un autre de cuivre, et passons rapidement le bout de l'un sur la surface de l'autre, dans toute sa longueur, pour que les mêmes points du premier soient soumis continuellement au frottement et s'échauffent par conséquent davantage que les points de la surface de l'autre. Puis répétons l'expérience d'une manière inverse; dans l'un et l'autre cas, le courant ira dans le même sens. Ce résultat nous prouve évidemment que le plus ou moins de frottement qu'éprouve chacune des surfaces n'a aucune influence sur l'espèce d'électricité acquise par chacune d'elles; admettons donc comme conséquence rigoureuse que le plus ou moins de chaleur développée sur chacune des surfaces ne détermine pas non plus le sens du courant; ce fait avait déjà été démontré dans le chapitre qui traite des phénomènes thermo-électriques.

J'ai dit que les effets électriques de frottement sont semblables à ceux que l'on obtient quand on élève seulement la température de l'une des jonctions des deux

lames de métal. Plusieurs questions se présentent ici : le dégagement de la chaleur qui a lieu dans le frottement n'est-il pas la cause productrice du courant? Le frottement, en augmentant la force attractive des corps, n'exalte-t-il pas les effets électriques qui résultent de l'action de cette force, ou bien ne détermine-t-il pas un ébranlement particulier dans les molécules de chaque corps dont la différence produit les effets observés? Les expériences suivantes serviront, je crois, à fixer nos idées à cet égard. Soient deux lames de bismuth et d'antimoine soudées à deux fils de cuivre *c*, *c'* en communication avec un multiplicateur ; si, par l'effet du frottement d'une portion de l'une des lames sur une portion de l'autre, il y a dégagement d'électricité, les deux électricités se combineront aussitôt que le frottement qui les a produites aura cessé, une portion sur la surface même de contact et l'autre en suivant le circuit. On conçoit effectivement que le dérangement continuel des parties frottées, mettant à chaque instant une certaine distance entre celles qui ont subi les premières l'effet du frottement et les dernières, il arrive nécessairement qu'une portion des deux électricités éprouve moins de difficulté à suivre le circuit *abc*, pour se recombiner, que la distance qui sépare les premières parties frottées des dernières ; c'est le cas d'un courant qui se partage en deux autres suivant le degré de conductibilité de chacun des circuits. L'expérience suivante justifie cette explication : au lieu de passer les deux lames l'une sur l'autre avec frottement, on les presse ou on les frappe fortement à coups redoublés, de manière cependant à éviter tout frottement latéral ; il n'y a production d'aucun courant, quoique les surfaces

soient plus fortement ébranlées et qu'il y ait plus de chaleur dégagée que lorsqu'on frottait légèrement les deux lames l'une contre l'autre ; il faut donc, puisque les mêmes points des surfaces restent constamment en contact, 1° que l'électricité dégagée sur chacune d'elles n'ait pas eu besoin pour se recombiner de suivre le circuit *abc*, la recomposition s'est opérée alors instantanément; 2° que la chaleur produite dans le frottement ne soit pas la cause des effets électriques, car celle qui se dégage dans un choc très-fort, et qui est plus considérable que celle produite dans un faible frottement ne trouble pas l'équilibre des forces électriques qui l'est ordinairement avec l'appareil dont je me suis servi pour une différence de température d'un demi-degré ; quoiqu'il y ait de la chaleur dégagée, elle ne suffit donc pas pour produire des effets thermo-électriques. Il est donc prouvé, par les faits que je viens d'exposer, que le déplacement des parties des surfaces frottées donne lieu à un dégagement de chaleur et à un dégagement d'électricité qui sont indépendans l'un de l'autre ; ces deux effets, comme j'aurai l'occasion de le montrer plus loin, sont soumis à cette condition que le corps qui s'échauffe le plus est précisément celui qui prend l'électricité négative. Mais par cela même qu'ils sont simultanés et indépendans, doit-on les considérer comme du même ordre, c'est-à-dire que si l'un provient d'un mouvement vibratoire imprimé à une substance éthérée, l'autre ne résulterait-il pas d'un mouvement analogue plus ou moins rapide ? Tout porte à le croire, quand on rapproche des faits précédens les considérations que j'ai présentées dans la première partie de ce Mémoire, sur les phénomènes

électriques qui accompagnent ordinairement la propagation de la chaleur dans les métaux, laquelle s'opère par une suite de décompositions et de recompositions de fluide électrique.

D'après ce qui se passe dans le choc et la pression des disques de métal où le contact des molécules ne change pas, il ne doit pas y avoir d'électricité rendue libre quand on fait vibrer les corps élastiques, car bien que les molécules éprouvent toutes un déplacement, elles ne cessent pas d'être liées entre elles par la force d'agrégation ; dès-lors les deux électricités dégagées dans deux molécules contiguës doivent se recombiner aussitôt pour former du fluide neutre, comme dans le cas du choc.

En général, dans toutes les expériences sur le dégagement de l'électricité, on n'obtient d'électricité libre qu'autant qu'il en échappe à la recomposition.

L'expérience suivante prouvera qu'effectivement il n'y a pas d'électricité de dégagée pendant la vibration des cordes métalliques. Soit, fig. 1, un circuit formé de deux fils, fer et cuivre, soudés en c et c' ; on tend fortement la partie aca' aux points a et a', puis on la fait vibrer au moyen d'un archet appliqué en b ; on n'observe alors aucun courant dans le circuit, ainsi point de dégagement d'électricité. Cette expérience prouve en outre que les mouvemens vibratoires qu'éprouvent les molécules ne changent pas leur température, car si elle eût été modifiée au point c, on aurait eu un courant, attendu que la partie de dcd' ne participe pas au même mode de vibration.

Après avoir exposé les phénomènes électriques qui accompagnent ordinairement le frottement de deux

lames de métal, il est tout naturel d'examiner les modifications qu'ils éprouvent, quand l'un des deux métaux est réduit en limaille plus ou moins fine. C'est le seul moyen de reconnaître jusqu'à quel point l'état moléculaire et par suite la force d'agrégation influent sur ces phénomènes.

J'ai fait voir, il y a déjà quelques années, que lorsqu'on jette de la limaille d'un métal sur une lame de ce métal, celle-ci prend un excès d'électricité positive et la limaille un excès d'électricité contraire; que l'effet est d'autant plus marqué que la limaille est plus fine et le choc plus rapide, et qu'en général les métaux réduits en limaille, lorsqu'ils tombent sur les lames d'un autre métal, ont une tendance à prendre l'électricité négative; mais que cette tendance n'empêche pas que la limaille d'un métal positif ne soit positive par rapport aux métaux les plus négatifs. Toutes ces conséquences sont exactes, comme j'ai eu l'occasion de le vérifier depuis; mais il est nécessaire que je reprenne en détail les faits déjà exposés et que j'en présente de nouveaux pour remonter aux causes probables de leur production.

Le zinc en limaille, avons-nous dit, est positif par rapport aux substances en lames dont les noms suivent : le platine, l'or, l'argent, le carbure de fer, le persulfure de fer, le cuivre et l'étain; il est négatif, au contraire, par rapport au zinc, au bismuth, à l'antimoine et au fer; mais plus fortement avec les premiers qu'avec les derniers. Enfin il ne donne aucun signe d'électricité avec le peroxide de manganèse. On peut faire quatre hypothèses pour expliquer ces effets, faire intervenir 1° l'influence des agens extérieurs sur les métaux; 2° celle

de la chaleur qui se dégage pendant le frottement; 3° l'altération des métaux en raison de leur action réciproque; 4° le dérangement des molécules qui n'est pas le même dans chacun des deux corps soumis à l'expérience. Cherchons celle de ces hypothèses qui explique le mieux les faits, nous l'adopterons pour la cause probable de leur production, sauf à la modifier ou même à la changer si de nouvelles découvertes l'exigent. Cette marche est la plus directe pour arriver à la vérité.

Peut-on admettre que la différence des actions de l'air et de l'eau atmosphérique sur les métaux suffise pour dégager de l'électricité? On sait que lorsque le zinc s'oxide, l'électricité négative est repoussée dans son intérieur et dans celle des métaux avec lesquels il est en contact, tandis que l'électricité positive se répand sur sa surface. Cela posé, quand la limaille de zinc tombe sur le platine, l'or ou un corps peu oxidable, elle doit leur céder l'électricité négative, due à son oxidation, et porter l'électricité contraire à la capsule destinée à la recevoir. L'expérience confirme ce résultat; mais pourquoi n'en est-il pas de même aussi à l'égard du peroxide de manganèse qui n'éprouve, comme l'or et le platine, aucune altération à l'air? De plus, la limaille de zinc est négative par rapport au zinc, au fer, au bismuth et à l'antimoine; il faudrait donc qu'elle fût moins attaquée par l'air et l'eau que ne le sont ces trois métaux en lames, ce qui est difficile à admettre, car un corps, dans un grand état de division, est toujours plus facilement attaqué par les agens chimiques que lorsqu'il est en masse. En outre, le peroxide de manganèse réduit en parties très-fines est négatif par rapport à tous

les métaux et aux substances conductrices de l'électricité ; comment cette propriété pourrait-elle être attribuée à une oxidation, puisque ce corps n'éprouve, comme l'or et le platine, aucune altération à l'air à la température ordinaire? On ne peut donc faire intervenir ici l'action d'agens extérieurs.

Voici un exemple qui tend à prouver que le phénomène dépend de propriétés relatives à la structure des corps. L'antimoine est le plus électro-positif des métaux dans les circuits fermés, soit par l'action du frottement, soit par celle de la chaleur, on trouve d'abord que la limaille de ce métal est positive par rapport aux lames de même métal ; voilà un cas d'exception et le seul que j'aie observé dans le frottement des limailles sur des lames de même métal, car ordinairement elles sont négatives. La même limaille est positive avec tous les autres métaux, excepté seulement avec le zinc. Nous retrouvons dans ces divers cas la grande faculté électro-positive de l'antimoine, faculté dont jouit encore le métal en limaille et qui ne peut être attribuée, comme je l'ai prouvé dans d'autres circonstances, à la réaction de l'air. C'est une propriété qui lui est propre.

Il s'agit d'examiner maintenant si la chaleur qui se dégage dans le frottement des lames et des limailles ne serait pas une des causes du phénomène. Dans les expériences précédentes, on a supposé que tous les corps étaient à la température ordinaire ; opérons dans d'autres circonstances, faisons varier la température soit des lames, soit des limailles.

LIMAILLES. Etat électrique à la température ordinaire.	LAMES DE MÉTAL. Etat électrique à la température ordinaire.	EFFETS OBTENUS en élevant la temp. des limailles jusqu'à 60°.	EFFETS OBTENUS en élevant la temp. des limailles et des lames jusqu'à 60°.
1 Zinc +	Platine . . . . . — Or . . . . — Argent . . . . . . — Cuivre . . . . . . — Carbure de fer . . . . —	Le zinc devient négatif.	Le zinc devient plus fortement négatif.
2 Zinc —	Zinc . . . . + Fer . . . . + Bismuth . . . . + Antimoine . . . +	Les effets électriques augmentent.	Ils augmentent également.
3 Peroxide de manganèse —	Or . . . . — Platine . . . . . — Cuivre . . . . . . — Zinc . . . . — Peroxide de manganèse. — Etc.	Les effets sont fortement exaltés.	

Les résultats consignés dans le premier groupe montrent qu'à mesure que l'on élève la température, soit de la limaille de zinc, soit de la limaille et des lames de métal, les résultats deviennent inverses de ceux obtenus à la température ordinaire. Les résultats du deuxième et du troisième groupe font connaître aussi que la chaleur exalte le pouvoir négatif du zinc et du peroxide de manganèse. La tendance de la limaille de zinc pour devenir négative par l'action de la chaleur est donc telle que lorsqu'elle est positive, elle perd peu à peu cette faculté, devient nulle, puis négative. Nous pouvons conclure de là que la chaleur agit ici comme la division dans les

limailles, c'est-à-dire qu'elle augmente la tendance négative des corps comme le font les limailles que l'on divise de plus en plus ; nous voyons encore là la preuve de l'assertion dont j'ai eu l'occasion plusieurs fois de montrer l'exactitude, savoir que les causes d'où dépend le dégagement de l'électricité sont essentiellement liées à celles qui constituent la force d'agrégation. S'il était possible de saisir un atome d'un métal quelconque et qu'on laissât tomber sur une lame de même métal, il serait éminemment négatif en même temps qu'il s'échaufferait le plus. Les faits nous manquent pour pousser plus loin les conséquences.

Tous les phénomènes produits dans le frottement des limailles sur les lames ne doivent donc pas être attribués à la chaleur dégagée pendant le frottement ; la chaleur, ainsi que le fluide électrique qui l'accompagne, n'est qu'une conséquence de l'ébranlement des molécules, comme on l'a vu aussi dans le frottement des lames de métal. La troisième cause à laquelle on pourrait rapporter le phénomène est l'altération qu'éprouvent quelquefois les poussières métalliques pendant leur frottement sur les lames de métal ; altération qui serait la même que celle produite dans le frottement de deux lames ; or, quelle est sa nature ? ce ne peut être qu'une oxidation, une réduction ou une combinaison dépendante de la nature des corps. Je ferai remarquer que l'électricité qui se dégage dans les actions chimiques, possède un caractère qui lui est propre ; sa tension est ordinairement si faible qu'il faut employer pour la rendre sensible un condensateur ou un multiplicateur, tandis que, dans le cas que nous considérons, il suffit pour cela d'un électroscope

ordinaire; dans le frottement des métaux, la tension est donc incomparablement plus forte. Cette différence doit suffire, suivant nous, pour ne pas admettre que la cause du dégagement dans l'un et l'autre cas soit la même. Ainsi nous rejetons ici l'action chimique comme cause productrice; en dernière analyse, nous sommes toujours conduits à reconnaître que les phénomènes électriques qui nous occupent dépendent d'une différence dans les modes d'agrégation des molécules des surfaces soumises à l'expérience, et par suite dans leurs facultés vibrantes, quand elles sont dérangées de leur position d'équilibre ordinaire. Une considération qui tend encore à confirmer cette opinion, c'est que les effets sont encore les mêmes dans deux corps de même nature dont l'état d'agrégation n'est pas le même.

Pour bien faire connaître jusqu'à quel point l'état moléculaire influe sur ces phénomènes, j'ai pensé qu'il fallait soumettre le frottement des limailles sur les lames à un mode d'action régulier qui permît toujours d'opérer dans les mêmes circonstances. On y parvient au moyen des dispositions suivantes : on prend une horloge à ressort qui imprime un mouvement rapide de rotation à une tige verticale à l'extrémité de laquelle on fixe une lame de métal horizontale. Lorsqu'on projette sur cette lame des poussières quelconques, elles sont lancées aussitôt à une certaine distance, de sorte que le contact n'est qu'instantané. En posant l'appareil sur un électroscope, celui-ci accuse l'électricité que la lame a prise à la limaille dans le temps excessivement court que le frottement a duré. Voici quelques résultats obtenus avec cet appareil : le peroxide de manganèse en poudre pro-

jeté sur une lame de zinc, d'étain ou d'or soumis à un mouvement rapide de rotation, prend l'électricité négative; l'argent très-divisé, le sulfure de fer en poudre, etc., donnent le même résultat; le peroxide de manganèse est, de toutes les substances minérales que j'ai soumises à l'expérience, celle qui a donné le plus grand effet. L'action de l'air, comme je l'ai déjà dit, ne peut avoir aucune influence, puisque l'effet est le même, que le métal soit oxidable ou non. La limaille de zinc ne donne aucune électricité quand elle tombe sur une lame de même métal en mouvement, tandis qu'elle en reçoit lorsque la même lame est en repos et que l'on projette dessus de la limaille; celle-ci, comme on sait, prend alors l'électricité négative. Cette expérience prouve que la vitesse de rotation imprimée à la lame de zinc augmente sa tendance négative; ainsi, pour conserver à la limaille sa faculté négative, il faudrait pouvoir la projeter dessus en poudre impalpable. La vitesse dont sont animées toutes les parties de la surface du zinc détermine un ébranlement dans toute la masse, qui, comme on sait, est une des causes les plus influentes du dégagement de l'électricité.

Nous avons vu plus haut que lorsque les molécules d'un corps éprouvent un dérangement quelconque, par l'effet de la chaleur ou d'un ébranlement mécanique, il s'opère très-probablement de molécule à molécule des phénomènes électriques de décompositions et de recompositions; en rapprochant ces effets des propriétés qu'acquièrent les lames de métal pendant qu'elles sont soumises à un mouvement de rotation, ne pourrait-on pas y trouver la cause des phénomènes magnétiques décou-

verts par M. Arago dans ces mêmes lames? C'est une question qui mérite d'être examinée.

Quand une lame de zinc est en mouvement et qu'on la touche avec une tige de platine ou un morceau d'oxide de manganèse, l'équilibre des forces électriques ne paraît pas dérangé ; cela tient à ce que le contact subsistant pendant un temps très-court, les deux électricités se recombinent en même temps qu'elles se dégagent. On n'obtient non plus aucun résultat quand les limailles sont remplacées par des fragmens de plusieurs millimètres de côtés. On voit donc que le dégagement de l'électricité dépend ici de la nature chimique des corps de l'état de division des limailles, de la vitesse imprimée aux lames et nullement de leur altération à l'air.

On peut, je crois, ramener tous ces phénomènes au principe suivant : quand on frotte l'un contre l'autre deux métaux quelconques en repos ou en mouvement celui dont les parties de la surface éprouvent le plus de déplacement prend l'électricité négative en même temps qu'il s'échauffe le plus. Doit-on en conclure que lorsque les molécules d'un corps éprouvent un déplacement par une cause quelconque, il y a aussi dégagement d'électricité ? Oui, mais alors ce dégagement est immédiatement suivi d'une recomposition des deux électricités contraires développées sur deux molécules contiguës.

§ III. *Effets électriques produits dans le frottement de corps mauvais conducteurs.*

Dans les corps mauvais conducteurs, l'état des surfaces a beaucoup plus d'influence sur le dégagement d

l'électricité par friction que dans les métaux ; car une légère différence suffit pour changer les résultats : aussi la solution du problème offre-t-elle encore plus de difficultés. Cependant il est possible d'apercevoir, dans les résultats variés que l'on obtient, les rapports qui lient entre eux les phénomènes électriques de frottement dans tous les corps.

On sait depuis long-temps que lorsque deux rubans de soie blancs, pris dans la même pièce, sont frottés en croix l'un contre l'autre, celui qui est frotté transversalement prend l'électricité négative et l'autre l'électricité positive ; mais comme les points du premier éprouvent plus l'action du frottement que les points du second, ils sont soumis à un ébranlement plus considérable et se trouvent dans les conditions voulues pour prendre l'électricité négative et s'échauffer davantage. Deux autres corps parfaitement identiques, tels que deux bâtons de cire d'Espagne, frottés de la même manière que les rubans, donnent un résultat semblable ; mais il faut pour cela que le frottement n'altère pas les corps au point que celui qui éprouve le plus l'effet du frottement n'emporte pas avec lui quelques portions de la surface de l'autre. Prenons maintenant deux corps semblables ne différant seulement que par l'état de leur surface, afin d'éviter les effets résultant de la différence de nature de chacun d'eux.

Quand on frotte une plaque de verre poli contre une autre qui ne l'est pas, celle-ci, comme on sait, prend l'électricité négative. Cela tient à ce que les parties de la surface de cette dernière éprouvent un plus grand déplacement que celles de l'autre qui est polie ; elle doit aussi s'échauffer davantage, comme l'indique l'expérience. En

général, les surfaces dépolies ont une tendance à prend l'électricité négative et à s'échauffer plus que les surfac polies, parce que leurs molécules peuvent être déplacé plus facilement que celles des autres surfaces. Par même motif, l'élévation de température, en rendant l parties plus élastiques, augmente la tendance négativ Le peu d'accord que l'on observe souvent entre les r sultats obtenus par divers physiciens qui se sont livrés des recherches sur le dégagement de l'électricité, vien de ce qu'ils n'ont pas toujours opéré dans les mêm circonstances. Par exemple, quand l'un des corps sou mis à l'expérience est entamé par l'autre, celui-ci, out l'électricité qui lui est propre, prend encore avec la peti couche mince de la substance qu'il enlève une portio de l'électricité propre à cette dernière, de sorte que l sienne se trouvant modifiée peut être ou positive, o nulle, ou négative. Ces trois effets se rencontrent quel quefois dans le frottement rapide d'un bâton de cir d'Espagne contre une plaque de métal. On ne saura donc trop se garantir de cette cause d'erreur. Dans l frottement des corps hétérogènes, la question du déga gement de l'électricité est tellement compliquée que l'o ne peut encore l'aborder. Cependant, en faisant un gran nombre d'expériences, on retrouve le principe dont j viens de parler, c'est-à-dire que le corps dont les partie éprouvent le plus de déplacement et s'échauffent davan tage est précisément celui qui prend l'électricité négative Voici quelques exemples pris dans les expériences d M. Dessaignes sur la génération du pouvoir électriqu dans le frottement du mercure avec certains corps. C physicien distingue trois sortes d'immersion des corp

dans le mercure, qui produisent des effets différens : immersion brusque, lente, et immersion qui consiste à enfoncer le corps dans le mercure et à l'y laisser plus ou moins de temps. Le verre, le soufre, l'ambre et la cire parfaitement secs ne sont électriques par aucun de ces trois modes, à égalité de température avec le mercure, depuis — 18° jusqu'à + 10°; mais quand ces substances possèdent un peu plus de chaleur, un degré seulement, elles deviennent alors électriques. L'ambre commence par le choc à le devenir à + 12°, le soufre et la cire d'Espagne à + 15° et le verre à + 20°. Ces quatre corps ne sont point électriques, à égalité de température, avec le mercure lorsque l'immersion se fait sans pression mécanique.

Le coton, le papier, la soie, la laine, c'est-à-dire les corps élastiques, sont très-électriques par les trois modes d'immersion, depuis 10° jusqu'à 80°, même à égalité de température avec le mercure.

Ces différens résultats prouvent qu'avec l'ambre, le soufre, la cire et le verre, le simple contact avec le mercure ne suffit pas pour les rendre électriques, et qu'il faut encore déterminer un ébranlement sur les surfaces; tandis qu'avec le coton, le papier, etc., dont les parties éprouvent facilement des dérangemens en raison de leur élasticité, il suffit d'un très-léger ébranlement, tel que celui qui provient de la rupture de l'action capillaire exercée par le mercure sur ces substances. En général, les substances fibreuses jouissent de la faculté de s'électriser facilement, par cela même que leurs particules se déplacent plus aisément.

La chaleur, en rendant les corps plus élastiques, leur

donne la faculté de devenir plus électriques. Quant à la nature de l'électricité, M. Dessaignes a obtenu des résultats si singuliers que je me borne à les rappeler ici sans y ajouter aucune réflexion : lorsque le baromètre est haut et que la température de l'air tend à baisser, le verre, l'ambre, la cire d'Espagne, le papier, la soie et la laine sont toujours négatifs; le contraire a lieu lorsque le baromètre est bas et que la température de l'air pousse au chaud. Le soufre est toujours positif.

On voit toujours, dans les observations que j'ai présentées sur le dégagement de l'électricité par le frottement, que ce phénomène est intimement lié à celui du dégagement de la chaleur et que ce sont deux effets concomitans qui paraissent toujours avoir lieu quand on ébranle la matière; quoique ces effets soient concomitans et indépendans, il existe sans doute des rapports entre eux qu'il sera nécessaire de trouver; c'est ce dont j'ai commencé à m'occuper.

Pour l'instant, il est impossible de tirer d'autres inductions des effets électriques nombreux et surtout très-variables du frottement; car la plupart du temps les résultats sont dus à des causes fugitives qui font varier le mode d'ébranlement des molécules. Quoique nous ne puissions arrêter définitivement nos idées sur tout ce qui concerne ces phénomènes, j'ai pensé qu'il était utile de faire connaître les causes d'où ils peuvent dépendre; ce sont autant de jalons qui indiquent la route à suivre.

§ IV. *De la phosphorescence.*

Un grand nombre d'expériences montrent que le dégagement de l'électricité a lieu toutes les fois qu'il s'opère un changement d'équilibre dans les molécules des corps. Ce phénomène consiste dans la séparation des deux électricités dont la recomposition plus ou moins rapide pour former du fluide neutre produit, suivant les circonstances de la lumière, de la chaleur, des effets chimiques ou magnétiques. D'après cela, il est naturel de rapporter à l'électricité les phénomènes qui, provenant d'une perturbation dans l'état d'équilibre des molécules, manifestent un de ces trois effets, ou du moins d'essayer si, en raison de ces analogies, ils n'auraient pas une origine semblable. La phosphorescence est un des phénomènes que l'on doit soumettre à de telles investigations.

La phosphorescence est la propriété dont jouissent les corps de devenir lumineux dans l'obscurité, soit par la lumière, la chaleur, le frottement, le choc, la décharge électrique, la compression ou l'action chimique. La durée, l'intensité et la couleur de la lumière dégagée dépendent des corps soumis à l'expérience et de l'énergie avec laquelle agit la cause productrice. La ressemblance de cette lumière avec celle qui se manifeste dans le dégagement de l'électricité est frappante; aussi quelques savans, au nombre desquels se trouve M. Dessaignes, ont-ils conjecturé qu'elle avait une origine semblable; mais ils n'ont pas expliqué comment le fluide électrique pouvait produire le phénomène. Pour mieux saisir les rapports qui existent entre la lumière électrique et la

phosphorescence, je vais rappeler les principales observations qui ont été faites jusqu'ici sur la lumière électrique.

La présence du fluide électrique ne se manifeste pas seulement à nos yeux par des attractions et des répulsions ou des actions sur l'aiguille aimantée, mais encore par des jets de lumière plus ou moins brillans.

La lumière n'accompagne la production de l'électricité qu'autant que celle-ci a une tension suffisante. Quand on frotte rapidement dans l'obscurité avec un morceau de laine un corps mauvais conducteur de l'électricité, tel qu'un tube de verre bien sec ou un morceau de gomme-laque, on aperçoit une faible lueur accompagnée d'un léger bruissement. Cette lueur est due ou à la séparation des deux électricités à l'instant du dégagement ou à leur action sur les corps environnans pour former du fluide neutre. L'une et l'autre action sont capables de produire de la lumière.

En général, la lumière émise dans les cas ordinaires d'excitation n'offre que des apparences peu prononcées; les étincelles brillantes n'ont lieu que lorsque le fluide électrique est suffisamment accumulé sur des corps conducteurs; leur forme et leur étendue dépendent de la nature et de la densité du milieu qu'elles traversent. Elles sont d'autant plus brillantes que les corps entre lesquels elles éclatent sont meilleurs conducteurs; le bois et autres corps mauvais conducteurs ne produisent qu'une faible lueur de couleur rouge; en condensant l'air, la lumière devient blanche et brillante; dans l'air raréfié elle se divise et s'affaiblit en prenant une teinte rougeâtre. Les gaz apportent seulement des modifications

proportionnées à leur densité. L'étincelle est blanche et brillante dans le gaz oxigène ; dans le gaz hydrogène, elle est diffuse et rougeâtre.

Davy a observé que le vide barométrique était perméable à l'électricité, et devenait lumineux par l'étincelle ordinaire. Lorsque le tube est très-chaud, ainsi que le mercure dans lequel il plonge, la lumière électrique se montre dans la vapeur avec une couleur verte, vive et de grande intensité. A mesure que la température diminue, la couleur perd sa vivacité, et à 20° au-dessous de zéro, la lumière est si faible qu'elle ne peut être aperçue que dans l'obscurité.

La lumière qui traverse la vapeur de chlorure d'antimoine est plus brillante que celle qui provient de l'électricité dirigée dans la vapeur d'huile. Davy pense que la lumière et probablement la chaleur dégagée dans les décharges électriques dépendent principalement de quelques propriétés qui appartiennent à la matière pondérable à travers laquelle elle passe ; mais que *l'espace où il n'y a pas de quantité appréciable de cette matière est capable d'offrir les phénomènes électriques.*

L'action chimique, par exemple celle d'un acide sur une base, est toujours accompagnée d'un dégagement d'électricité. L'acide manifeste assez généralement un excès d'électricité positive, et la base un excès d'électricité contraire. Ces deux électricités se recombinent dans le liquide ; plus ce liquide est bon conducteur, plus la recomposition est rapide, et moins on en peut recueillir avec les appareils destinés à cet usage. On conçoit, d'après cela, que la quantité d'électricité dégagée peut être, dans quelques circonstances, assez forte pour

produire de la lumière. C'est ce que l'on voit dans plusieurs actions chimiques énergiques.

Toutes les fois qu'il y a adhérence entre deux corps, dont l'un au moins est mauvais conducteur, et que l'on les sépare brusquement, il y a dégagement d'électricité et de lumière. C'est surtout en pressant la moelle de sureau sur une facette de diamant parfaitement polie et privée d'eau hygrométrique, que l'on aperçoit distinctement ce phénomène, qui se produit également, quand on clive rapidement une substance minérale régulièrement cristallisée conduisant imparfaitement l'électricité. L'effet est d'autant plus marqué que l'on a élevé davantage préalablement la température. Le spath d'Islande, la chaux sulfatée, la baryte sulfatée, la topaze, le mica, le feldspath adulaire et autres minéraux jouissent de cette propriété.

Cet exposé était indispensable avant de présenter les causes probables des phénomènes de phosphorescence. La phosphorescence est produite dans les mêmes circonstances qui dérangent l'équilibre des forces électriques, c'est un motif pour la considérer comme le résultat du rétablissement d'équilibre de ces forces, lequel est souvent accompagné de lumière. Dans le siècle dernier, on s'est beaucoup occupé de la phosphorescence; les recueils de mémoires des sociétés savantes sont remplis de résultats curieux qui s'y rapportent. Ce phénomène, par sa singularité, avait tellement frappé les physiciens, que tous cherchèrent à en découvrir la cause; mais ils découvrirent seulement cette vérité importante, que la phosphorescence était une propriété qui appartenait à peu près à tous les corps.

Pendant un demi-siècle, le sulfure de barium était le seul corps connu qui luisait dans l'obscurité. En 1675, Baldouin découvrit que le nitrate de chaux, privé d'eau, acquérait la propriété de luire dans l'obscurité, et qu'il la perdait à l'air. Homberg reconnut des propriétés semblables dans le chlorure de calcium fondu (Mémoire de l'Académie royale des Sciences, t. II, p. 182). C'est à cette époque que fut faite la découverte du phosphore proprement dit, connu sous le nom de phosphore de Kunkel. Cette découverte produisit un étonnement général dans toute l'Europe, et de cette époque datent les recherches nombreuses qui ont été faites sur la phosphorescence.

Dufay observa la phosphorescence dans les coquilles d'huître, les concrétions calcaires, le sulfate de chaux, le marbre qu'il avait fait rougir préalablement.

Les expériences de Beccaria s'étendirent encore plus loin (*Jacobi Beccariæ commentarii duo, de phosphoris naturalibus et artificialibus*; *Græcii*, 1768, *ex actis Bonon.*, t. II, p. 136). Il employa un appareil particulier, consistant en un double cylindre qu'il ajustait l'un dans l'autre. En ouvrant le cylindre, la lumière y tombait, et l'on pouvait exposer les corps introduits aux rayons solaires. En le fermant, l'œil qui était resté pendant tout le temps dans l'obscurité, voyait luire le corps; il trouva par ce moyen que toutes les substances végétales et animales bien desséchées étaient capables de devenir lumineuses.

Wedgwood, en 1792 (Transactions philosophiques, p. 28), prouva que l'on pouvait communiquer à un grand nombre de corps la propriété phosphorescente par

la chaleur ou le frottement. Il a rendu ainsi lumineuses plus de quatre-vingts substances, entre autres des oxides nouvellement précipités de leurs dissolutions. La méthode qu'il employait consistait à mettre des corps réduits en poudre sur une plaque de fer chauffée jusqu'au degré qui précède le rouge visible, et à porter le tout dans un endroit obscur. Il trouva ainsi la phosphorescence dans plusieurs variétés de spath fluor, le diamant, le rubis d'Orient, le spath d'Islande, etc.

M. Haüy, en suivant la méthode de Wedgwood, a (Traité de Minéralogie) augmenté la liste des minéraux phosphorescens par la chaleur.

Pallas, dans une Note insérée dans le tome 1er des Mémoires de St.-Pétersbourg, a fait connaître une variété de spath fluor de Catherinebourg, qui devient lumineux à la chaleur de la main lorsqu'on l'y retient renfermé quelques instans. La lueur que le cristal répand alors est blanchâtre et pâle; à la chaleur de l'eau bouillante, cette lueur verdit; à une température plus élevée, la lumière passe du vert Céladon au plus beau bleu de Turquie. En continuant à élever la température, j'ai trouvé que cette substance perdait la propriété de luire dans l'obscurité. Beaucoup d'autres recherches ont été faites sur la phosphorescence, qui rentrent toutes plus ou moins dans les précédentes.

M. Dessaignes a fait aussi une suite de recherches intéressantes sur la phosphorescence. Voici les résultats les plus importans auxquels il est parvenu.

Tous les corps capables de devenir phosphorescens acquièrent cette propriété quand ils sont jetés en poudre sur un support chaud, quelle que soit sa nature. Mais

la température à laquelle ils commencent à devenir lumineux n'est pas la même pour tous ; par exemple, le sulfate de potasse et les chlorures de sodium et de mercure deviennent lumineux à 100°, et cessent de l'être quand le support est incandescent, du moins d'une manière sensible. La chaux, la baryte et la strontiane caustiques, la magnésie, l'alumine et la silice, c'est-à-dire les bases alcalines et terreuses conservent la propriété phosphorique, à quelque degré de chaleur qu'on les expose. Les carbonates des mêmes bases, calcinés à une chaleur modérée, la perdent pour la reprendre, quand cette chaleur est suffisante pour les décomposer. Tous les sels alcalins ou terreux perdent plus ou moins leur phosphorescence par la calcination; mais ils la reprennent au contact de l'air, quand ils ont absorbé l'eau, perdue par l'effet de la chaleur, tandis que les silicates, le quarz, le verre même la perdent pour toujours.

La phosphorescence par la chaleur se produit dans les substances minérales, quelle que soit la nature des gaz au milieu desquels on opère. Ce fait éloigne toute idée de combustion.

Quelques sels métalliques, tels que le chlorure et le phosphate de mercure, deviennent lumineux par la percussion. Si l'on frappe l'adulaire de manière à former des fissures dans l'intérieur de la substance, une lumière permanente se développe dans chaque fissure et dure plusieurs minutes; si on la broie dans un mortier à coups vivement répétés, elle paraît tout en feu, et le contact de la main semble la dissiper plus promptement. Tous les diamans réduits en petits fragmens jouissent, après une courte exposition à la lumière solaire, de la

phosphorescence la plus durable. Mais on ne peut savoir si elle est réellement due à l'action des rayons solaires ou à la chaleur qu'ils lui communiquent ; car il y a certains corps, tels qu'une variété de chaux fluatée, qui deviennent lumineux à la température de 20 à 30°. Après une forte calcination, les diamans perdent entièrement leur propriété phosphorique, ce qui tend à prouver qu'elle est due à leur mode d'agrégation. Le zircon, le rubis, la cymophane et un grand nombre d'autres substances vitreuses n'éprouvent aucun effet de la lumière solaire ; Il en est de même de tous les liquides et des métaux.

Tous les métaux, le charbon, la plombagine, les oxides métalliques, en général les corps conducteurs de l'électricité ne deviennent pas lumineux après le choc électrique ; au contraire, les corps isolans, le soufre, le verre et les corps mauvais conducteurs, tels que le sulfate et le carbonate de baryte, l'acétate de potasse et autres, acquièrent la propriété phosphorescente dans l'obscurité.

En général, les corps isolans résistent pendant quelque temps au développement de la phosphorescence ; mais une fois qu'elle est produite, elle dure long-temps, tandis que dans les corps conducteurs elle est de courte durée.

Tous les sulfures calcaires sont phosphorescens à la température ordinaire. Un grand nombre de corps se trouvent dans ce cas, entre autres le bois et le poisson, dans un certain état de décomposition qui précède la putréfaction. Des expériences directes ont prouvé à M. Dessaignes que le bois ne reluit qu'autant qu'il se trouve dans un milieu où il peut se former de l'acide

carbonique; que ces deux corps s'éteignent dans des milieux privés d'eau, et reprennent la propriété de luire lorsqu'ils ont été humectés. Il a trouvé également qu'ils s'éteignent peu à peu dans le gaz azote et dans l'hydrogène.

Une lame de spath d'Islande limpide de l'épaisseur d'un millimètre brille dans toute sa substance par l'élévation de température, tandis que le même corps, réduit en poudre et jeté sur un charbon ardent, ne produit aucune phosphorescence. Il en est de même de tous les cristaux de chaux carbonatée limpide, de ceux de chaux phosphatée et de chaux fluatée limpide, ainsi que de la grammatite fibreuse que le moindre frottement rend électrique. Les mêmes substances colorées réduites en poudre, au contraire, sont plus ou moins phosphorescentes quand on les jette sur une pelle rouge.

Les agathes, les cornalines, le silex deviennent phosphorescence sur la pelle obscure, pourvu qu'ils n'aient pas plus de 2 millimètres d'épaisseur, le verre également. L'acide borique fondu dans un creuset de platine se fendille au moment de son refroidissement et répand une vive lueur qui suit la direction des fentes, comme M. Dumas l'a observé.

Le phénomène de la phosphorescence peut être produit quelquefois par une haute température (dans des corps déjà combinés), sans qu'il y ait addition ou dégagement de parties; mais alors la combinaison perd sa tendance à s'unir avec d'autres corps. La zircone, l'oxide de chrôme et autres se trouvent dans ce cas, et il est assez probable, comme l'a dit M. Berzelius, que la répugnance de quelques corps à se combiner et à se dissoudre après

leur exposition au feu provient d'un pareil changement. L'alumine et l'oxide de titane et autres se trouvent aussi dans ce cas. Ce changement ne peut être attribué qu'aux modifications qu'éprouvent les atomes dans leur arrangement ou leur manière d'être.

La phosphorescence est très-rarement accompagnée d'un développement d'électricité, à l'exception cependant de celle que l'on observe dans le clivage des substances cristallisées. MM. Dumas et Pelletier ont trouvé cependant que la quinine, exposée à une température de 60 et quelques degrés, devient lumineuse et fournit assez d'électricité pour charger un condensateur.

Enfin la couleur de la lueur phosphorique varie d'un corps à l'autre. Dans le sulfate de baryte elle est verte; dans les coquilles d'huîtres calcinées elle présente les couleurs du prisme; dans le cristal de roche elle paraît successivement rouge et blanche. Voilà à peu près l'exposé de l'état de nos connaissances sur la phosphorescence.

Jusqu'à présent les théories imaginées pour expliquer cette singulière propriété se réduisent à quatre.

La première regarde la phosphorescence comme le résultat de la lumière engagée dans les interstices des corps, ou combinés avec leurs molécules.

La deuxième suppose que le calorique se transforme en lumière par la compression, ou par une élévation de température.

La troisième attribue la lumière dégagée à une compression.

La quatrième regarde cette lumière comme produite par l'électricité, sans expliquer comment le phénomène

peut avoir lieu. Ce n'est par conséquent qu'une simple conjecture. Je ne m'occuperai que de cette dernière théorie, et montrerai comment, dans l'état actuel de la science, elle peut suffire à l'explication de tous les faits connus. Il est nécessaire que j'expose avant les principes généraux qui lui servent de base.

Nous avons dit que, lorsque deux corps se combinent ensemble, celui qui joue le rôle d'acide prend à l'autre l'électricité positive, et celui qui se comporte comme alcali l'électricité négative. Ces deux électricités se recombinent ensemble par l'intermédiaire des surfaces de contact. Si l'action est vive, il y a dégagement de chaleur et de lumière; si elle est lente et que les corps soient mauvais conducteurs, les deux électricités ne peuvent se recombiner qu'autant qu'elles ont l'une et l'autre une tension suffisante pour vaincre la résistance qu'oppose à leur réunion le défaut de conductibilité. C'est sans doute là la cause de la phosphorescence produite dans certaines actions chimiques qui ont lieu spontanément à l'air, comme dans les sulfures terreux, et le bois et le poisson, qui se trouvent dans un certain état de décomposition.

On peut expliquer la phosphorescence produite dans d'autres circonstances que l'action chimique, en partant du principe qu'elle est due à la recomposition des deux électricités qui se dégagent toujours, comme nous l'avons vu, quand les molécules des corps éprouvent un dérangement quelconque, soit par l'effet de la chaleur ou de toute autre cause.

Par exemple, les phénomènes lumineux que l'on obtient dans le clivage des corps régulièrement cristal-

lisés expliquent parfaitement pourquoi plusieurs de ces corps, quand ils sont soumis à une percussion assez forte, pour qu'un grand nombre de lames soient détachées en même temps, laissent échapper des jets de lumière. Chaque lame contiguë prenant alors un excès d'électricité contraire, d'autant plus grand que le choc a été plus rapide, la lumière répandue dans tout le corps est due à la recomposition de toutes ces électricités. Le même corps, quand on le pulvérise, doit donner également une forte lueur phosphorique et nullement d'électricité libre, comme l'indique l'expérience, parce que les deux fluides dégagés se trouvent en quantités égales, reforment plus ou moins rapidement du fluide neutre, suivant le degré de conductibilité du corps. C'est ainsi que la phosphorescence se produit dans l'adulaire, lorsque l'on frappe cette substance de manière à faire naître, dans son intérieur, un grand nombre de fissures; le choc détermine alors un grand nombre de clivages, et, par suite, un dégagement d'électricité et de lumière dans chaque fissure. Vient-on à broyer cette substance dans l'obscurité, elle devient tout en feu, comme le sucre que l'on brise par un temps sec.

On conçoit bien pourquoi le même phénomène ne se reproduit pas dans certains corps capables d'absorber de l'eau hygrométrique; cette eau, en s'introduisant entre les molécules, détruit peu à peu le clivage, et détermine, par son intermédiaire, la recomposition des deux électricités, qui ne donnent plus alors de lumière.

La chaleur, en dilatant les molécules, ne fait qu'écarter les lames de clivage, comme pourrait le faire la percussion; elle doit donc déterminer un dégagement

d'électricité analogue ; mais comme le nombre des parties qui concourent à la manifestation du phénomène est plus considérable que dans la percussion, tout le corps doit paraître lumineux ; c'est précisément ce qui arrive, car ce mode de phosphorescence est le plus énergique de tous.

Il est tout simple, d'après cet exposé, que certaines substances minérales cristallisées, telles que la chaux fluatée et autres, qui ont été exposées pendant longtemps à l'action de la chaleur, perdent leur phosphorescence ; car il arrive un point où la chaleur produit un dérangement tel dans l'état cristallin, que les molécules ne reprennent plus leur position d'équilibre ordinaire ; dès-lors le dégagement d'électricité, qui se produit dans l'écartement des molécules groupées régulièrement, n'a plus lieu. Voilà, je crois, la cause des phénomènes de phosphorescence qui se développent par la chaleur dans les corps cristallisés.

L'expérience montre que certains corps, comme la zircone, après avoir éprouvé une forte phosphorescence par l'action d'une température élevée, perdent la faculté de se combiner avec les acides, et se trouvent ainsi modifiés dans leurs propriétés chimiques. Cet effet se conçoit, si l'on admet que les atomes sont électriques ; car, d'après les observations que je viens de présenter, la phosphorescence provenant de la recomposition des deux électricités devenues libres, soit par le choc, la chaleur ou autre cause, doit cesser ou éprouver des changemens dès l'instant que la structure des corps ou leurs propriétés électriques sont modifiées ; par consé-

quent, si certains atomes peuvent perdre une partie de leur électricité, leurs propriétés chimiques doivent participer aux mêmes changemens.

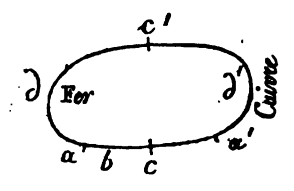
Il ne reste plus à parler que de la phosphorescence produite par des décharges électriques. Tous les corps conducteurs de l'électricité ne deviennent pas lumineux après le choc électrique, tandis que les corps mauvais conducteurs acquièrent la propriété phosphorescente dans l'obscurité. En général, les corps isolans résistent pendant quelque temps à la manifestation de cette propriété; mais elle dure long-temps une fois qu'elle est produite. Ces divers résultats viennent à l'appui de la théorie que je viens de présenter. La décharge électrique, toutes les fois qu'elle s'effectue au milieu de corps mauvais conducteurs, produit un écartement de molécules qui va jusqu'à la rupture quand le corps n'offre pas assez de résistance. Ce phénomène s'opère par des décompositions successives de fluide neutre, et la recomposition ne pouvant s'effectuer sur-le-champ, en raison de la mauvaise conductibilité des corps, une portion des deux électricités reste engagée entre les molécules, et, pendant tout le temps que l'une et l'autre se recombinent, le corps paraît lumineux. On n'obtient cet effet qu'autant que la décharge est assez forte pour ébranler toute la masse du corps.

La marche que j'ai suivie est rationnelle; je me suis appliqué à rattacher les principaux faits relatifs au dégagement de l'électricité par frottement, et à la phosphorescence, à des causes simples, dont l'existence, je crois, est certaine. Livré sans cesse à l'étude de ces phénomènes, je ferai de nouveaux efforts pour essayer de

[redacted]

remonter à leur origine, et si je m'aperçois que je me suis écarté de la vérité en cherchant à les expliquer, je n'hésiterai pas un seul instant à rectifier les idées théoriques que je viens de présenter.

Dans la troisième partie, je traiterai de la cémentation considérée comme phénomène électrique, et des applications qu'on peut en faire aux changemens qui s'opèrent dans quelques-unes des substances qui composent l'enveloppe de notre globe.



Sur un nouvel Appareil pour l'analyse des substances organiques; et sur la Composition de quelques-unes de ces substances.

Par Mr Just. Liebig (1).

En cherchant à découvrir les rapports généraux qui existent entre la composition des bases salifiables végétales et leur propriété de neutraliser les acides et de former des sels, je me vis arrêté par des difficultés insurmontables, en employant les méthodes d'analyse ordinaires.

La petite quantité de la substance organique que l'on a coutume de soumettre à l'analyse, fait qu'il est pres-

(1) Ce Mémoire nous a été communiqué en français par l'auteur.

que impossible de déterminer exactement les proportions d'acide carbonique et d'azote dans les corps dont le poids atomique est aussi considérable que celui des bases végétales ; dans d'autres corps, dans ceux surtout qui ne contiennent pas d'azote, une différence d'un pour cent est à peine sensible pour la détermination du nombre d'atomes de carbone qui entrent dans la composition de ces substances.

J'ai cherché à remédier autant que possible à cet inconvénient, en employant une grande quantité de la substance à analyser, et pour cela je me suis servi d'un appareil, au moyen duquel l'acide carbonique formé par la combustion peut être recueilli et pesé immédiatement sans la moindre perte.

Quant à la quantité d'azote contenue dans les bases salifiables végétales, je crois presque impossible d'obtenir, par la méthode ordinaire, des résultats même approximatifs. J'ai déjà exprimé cette conviction dans une note sur l'analyse de l'acide hippurique.

A l'occasion de son Mémoire sur l'oxamide, M. Dumas n'a pas négligé de confirmer cette remarque. Il a fait observer que l'inexactitude que j'ai signalée dans la détermination des rapports relatifs qui existent entre l'azote et l'acide carbonique, pouvait provenir de ce que, pendant la combustion d'une substance azotée, ces deux gaz ne se dégageaient pas toujours dans les mêmes proportions que celles qui constituent la substance. Il a cité comme exemple l'oxamide, par la combustion de laquelle il obtenait quelquefois un mélange de gaz contenant 300 parties d'acide carbonique sur 100

d'azote, quoique ces deux substances y soient contenues dans le rapport de 2 : 1.

Par cette raison, M. Dumas conseille de recueillir tout le gaz produit pendant la combustion, et de le traiter par la potasse, toute autre méthode laissant du doute sur le vrai rapport qui existe entre l'acide carbonique et l'azote.

M. Dumas pourra s'assurer que dans le travail sur la composition de l'urée, fait dans mon laboratoire par M. le docteur Kodweiss et publié dans les *Annalen de Poggendorf*, vol. XIX, p. 1, la précaution qu'il recommande a toujours été employée pour les déterminations d'azote. Toutefois je n'ai jamais fait l'expérience que le rapport entre l'azote et l'acide carbonique ait varié autant qu'il l'a observé dans la composition de l'oxamide.

J'ai voulu me convaincre par une expérience directe de l'exactitude de ce fait surprenant.

Dans la combustion d'un mélange bien effectué d'oxamide et d'oxide de cuivre, j'ai toujours trouvé dans les cinq derniers tubes l'azote et l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 2.

Il peut arriver que le rapport entre ces deux substances soit variable; cela a lieu lorsqu'on a à traiter un corps dont il peut se dégager des produits volatils à une température plus basse que celle nécessaire à sa combustion. Même dans ce cas, on peut remédier tout-à-fait à cet inconvénient, en employant une plus forte proportion d'oxide de cuivre.

Tout cela ne se rapporte pas à l'objet dont j'ai fait mention dans la note que M. Dumas a confirmée. J'ai admis que la détermination de l'azote et du carbone dans

les substances azotées pouvait être faite avec exactitude par les procédés ordinaires, quand ces substances contenaient l'azote dans un rapport plus fort que celui de 1 d'azote à 5 de carbone; mais que pour des corps contenant moins d'azote, la méthode ordinaire ne pouvait donner des résultats précis qu'à l'aide de la machine pneumatique. L'exemple de l'oxamide qui contient une si grande quantité d'azote, ne peut être cité comme preuve du contraire.

Dans l'analyse des bases organiques dans lesquelles le plus souvent l'azote est à l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 20, et même de 1 : 50, la moindre quantité d'air produit des différences si frappantes que, pour obtenir des nombres ronds, que plusieurs chimistes regardent comme plus exacts que des rapports moins simples, ils se voient obligés de s'aider de la plume.

MM. Dumas et Pelletier emploient dans leur tube de combustion deux mélanges séparés l'un de l'autre par du verre pilé, de sorte que l'un peut être brûlé en entier sans que l'autre ne s'échauffe. Ils brûlent d'abord la portion du mélange placée au fond du tube, ensuite celle placée sur le devant, et n'examinent que le gaz provenant de cette dernière portion.

Il est clair que la plus grande partie de l'air atmosphérique est chassée par le gaz qui s'échappe de la portion du mélange placée au fond du tube; je dis la plus grande partie, car tout l'air ne peut être chassé de l'appareil; celui qui est renfermé dans le mélange non tassé d'oxide de cuivre avec la substance organique, y étant toujours retenu, quelque petite que puisse être cette quantité d'air il y en a toujours assez pour conduire

à un faux résultat. L'exemple suivant le prouve jusqu'à l'évidence.

Qu'une substance organique contienne de l'azote et de l'oxigène dans le rapport de 1 : 40, on devrait donc obtenir par sa combustion, par exemple, 2,75 c. c. d'azote sur 110 c. c. d'acide carbonique. 0,2 c. c. d'air, mêlés à l'azote, donneraient le rapport de 1 : 37; 0,3 c. c., celui de 1 : 35; 0,4 c. c., celui de 1 : 33. Ces petites quantités d'air qu'on peut considérer comme ne produisant que de simples erreurs d'observations, n'ont aucune influence dans des mélanges gazeux qui contiennent l'azote et l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 5.

Après une série d'essais infructueux, je me suis vu obligé de séparer entièrement la détermination de l'azote de celle du carbone, c'est-à-dire de déterminer la proportion de chacun de ces corps isolément et sur des quantités aussi grandes que possible. Je commencerai par décrire l'appareil que j'ai employé pour déterminer le carbone, et qui peut être appliqué à l'analyse de tous les corps ne contenant pas d'azote; il n'y a de nouveau dans cet appareil que sa simplicité et l'entière certitude des résultats qu'on en obtient.

Fig. 1, Pl. 1, *a*, tube de combustion, dont l'une des extrémités est tirée en une pointe β, qui se dirige en l'air.

b, tube contenant du chlorure de calcium.

d, appareil contenant une solution concentrée de potasse caustique, destinée à absorber l'acide carbonique.

c, tube contenant de la potasse caustique fondue.

Tous les tubes sont réunis par de petits cylindres de caoutchouc.

Au commencement de l'expérience, la potasse contenue dans l'appareil destiné à absorber l'acide carbonique se trouve dans la situation indiquée (fig. 2, pl. 1). Dès que le gaz entre dans la boule *a* (fig. 2), le liquide monte dans la boule opposée jusqu'en *e* (fig. 2). Chaque bulle de gaz se rend successivement dans les boules *b*, *c*, *d*, et alors elle a encore à vaincre la résistance qu'oppose à son dégagement la colonne de liquide contenue dans la boule *e*.

Dès que la combustion commence, l'appareil est placé dans la situation indiquée fig. 2, pl. 1, par la superposition d'une petite pièce de bois, de manière que dès qu'une bulle de gaz tend à sortir en *e* (fig. 2, pl. 1), elle entraîne avec elle dans la boule *e* une portion du liquide qui retombe chaque fois dans le tube horizontal.

Dans la combustion d'une substance non azotée, le liquide monte en *e*, dès que tout l'air atmosphérique est chassé par l'acide carbonique, et s'y maintient invariable pendant toute la durée de l'expérience, le gaz étant complètement absorbé.

Dès que l'essai est terminé, le liquide monte dans la boule α (fig. 1, pl. 1), l'acide carbonique qu'elle contient étant absorbé par la potasse; il monterait jusque dans le tube contenant le chlorure de calcium, et dans le tube de combustion.

Pour obvier à cet inconvénient, on coupe la pointe β du tube de combustion; dès que le liquide est arrivé à une certaine hauteur dans la boule *a*, il retombe alors dans le tube horizontal.

Pour recueillir l'acide carbonique restant dans le tube de combustion, on fait passer, en aspirant lentement avec la bouche, une certaine portion de l'air de l'appareil à travers la potasse caustique, celle-ci absorbe tout l'acide carbonique qu'elle contient, tandis que toute l'humidité qui a pu rester adhérente au tube de combustion se porte sur le chlorure de calcium.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que l'augmentation de poids des tubes de chlorure de calcium et de potasse caustique donne exactement les quantités d'acide carbonique et d'eau qui se sont formées pendant la combustion.

Le tube *e* contenant de la potasse caustique fondue (fig. 1, pl. 1) n'est ajouté à l'appareil que pour l'analyse des corps contenant de l'azote ; il sert à absorber l'humidité qui est entraînée par le dégagement d'azote, et qui causerait un déficit, et à retenir une petite portion d'acide carbonique qui aurait pu accidentellement rester mêlée à l'azote. Cependant, même dans l'analyse des corps les plus azotés, je n'ai jamais remarqué que le gaz troublât de l'eau de chaux dans laquelle je le dirigeais.

Avant d'entourer le tube de combustion de charbons ardens, il faut s'assurer scrupuleusement si toutes les jonctions des tubes, ainsi que le bouchon qui ferme le tube de combustion, sont imperméables à l'air. Dans ce but, on aspire avec la bouche une portion de l'air contenu dans l'appareil ; après avoir rétabli la communication avec l'air, le liquide monte par la pression de ce fluide jusqu'à une certaine hauteur dans la boule *a*. S'il ne se maintient pas au même point pendant un quart

d'heure, il faut changer ou le bouchon ou les tubes de caoutchouc.

Comme on peut brûler dans cet appareil une quantité quelconque d'un corps organique, en employant seulement des tubes de combustion plus ou moins longs, il est susceptible de donner des résultats d'une très-grande précision; toutefois il est rarement nécessaire d'employer plus de $\frac{1}{2}$ à 1 gr. d'un corps riche en carbone, et plus de 2 à 3 gr. d'une substance qui en contient peu.

Avant de me décider à employer cet appareil pour les analyses que je vais décrire, je l'ai soumis à un examen sévère. Il suffira, je pense, d'indiquer le résultat de quelques analyses faites par ce moyen sur des substances dont la composition est exactement connue, pour donner à d'autres personnes la confiance qu'il m'inspire et qu'il me paraît mériter.

J'ai engagé M. Hess, l'un de mes élèves, à entreprendre l'analyse de l'acide racémique (1), son premier

---

(1) On doit vraiment s'étonner que jamais jusqu'ici on n'ait cité le nom de celui qui le premier a distingué cet acide : c'est M. Kestner, fabricant de produits chimiques à Thann. M. Kestner a reconnu depuis long-temps la nature particulière de cet acide, et il ne dépend que de lui de le séparer de l'acide tartrique et de le préparer en grand. Déjà, en 1823, il en envoya une certaine quantité à M. Stromeyer, à Gottingue, pour en faire un examen plus approfondi. On sait bien que M. Gay-Lussac a examiné l'acide racémique; cependant ses recherches n'ont pas été publiées. Pendant mon séjour à Paris, en octobre 1828, M. Gay-Lussac me communiqua les résultats de ses expériences; mais il en

travail de ce genre. Il a obtenu, par la combustion de 2,76 gr. d'acide séché à 100° (qui contient, comme on sait encore, 10,653 p. % d'eau), 3,200 gr. d'acide carbonique et 0,761 d'eau. En retranchant la quantité d'eau contenue dans l'acide racémique du poids de cet acide, ainsi que du poids de l'eau obtenue par la combustion, et calculant alors le résultat, on obtient, sur 100 p. d'acide anhydre,

36,40	de carbone,
3,25	d'hydrogène,
60,35	d'oxigène.

On a obtenu, dans cette analyse, un peu plus d'hydro-

---

remit la publication, parce qu'il se proposait de répéter d'abord l'analyse de l'acide tartrique.

*Il serait ridicule de vouloir fonder là-dessus quelque priorité; M. Gay-Lussac sera le dernier sans doute à vouloir la réclamer. Toutefois il sera intéressant de rappeler que ses résultats s'accordent sur tous les points avec ceux de M. Berzelius, ainsi qu'on peut le voir dans la Sténographie du Cours de chimie, qui, contre la volonté de M. Gay-Lussac, a paru à Paris, chez Pichon et Didier, quai des Augustins, n° 47, 1828. C'est ici, 24ᵉ leçon, 2 juillet, p. 23, où M. Gay-Lussac s'exprime en ces termes: « Sa composition est la suivante : 4 atomes de carbone, 5 at. d'oxigène, 2 at. d'hydrogène; il a pour nombre équivalent 8,30707. Il forme des sels très-remarquables. Avec la potasse et la soude, il donne un sel semblable au sel de Seignette. D'après les nombreux essais que j'ai faits, cet acide m'a paru isomorphe avec l'acide tartrique. »

On se rappelle que M. Berzelius a trouvé, pour l'atome de l'acide racémique, le nombre 8,30709.

gène que n'en contient l'acide; mais quand on saura que l'on n'a pas employé la machine pneumatique pour la dessication, l'on ne fera pas difficulté de regarder cette analyse comme exacte.

Comme il était possible que l'appareil donnât un résultat moins précis pour des corps azotés (le gaz azote qui se dégage pouvant empêcher l'absorption par la potasse d'une petite quantité d'acide carbonique mêlé à ce gaz), j'ai entrepris l'analyse de l'urée, le plus azoté de tous les corps.

1,200 gr. d'urée très-pure et séchée à 100° produisirent 0,915 d'acide carbonique et 0,720 d'eau, ce qui fait, sur 100 parties :

20,7 de carbone,
6,6 d'hydrogène.

D'après le calcul, on aurait dû obtenir :

20,2 de carbone,
6,599 d'hydrogène.

Brûlés de la même manière, 1,200 gr. d'acide cyanurique donnèrent 1,225 gr. d'acide carbonique et 0,260 d'eau; ce qui fait, sur 100 parties :

30,56 de carbone,
2,40 d'hydrogène.

Si l'on joint à cette détermination de l'hydrogène et du carbone celle de la quantité de gaz qu'on obtient par la combustion d'une plus petite portion de substance, l'on trouve exactement la composition de chaque corps organique, dans lequel l'azote est à l'acide carbonique

au moins dans le rapport de 1 à 5. Dans ce cas, les deux analyses se contrôlent réciproquement. Quand on brûle 0,1 gr. d'urée pure avec de l'oxide de cuivre, on obtient toujours, à 0° et 28 p. de hauteur barométrique, 75,8 à 76 c. c. de gaz; mais 0,1 gr. d'urée produisirent, comme il est dit plus haut, 0,0762 gr. d'acide carbonique qui correspondent en volume à 38,08 c. c. de cet acide. Il s'ensuit que le mélange des gaz qui se dégagent par la combustion de l'urée consiste en volumes égaux d'acide carbonique et d'azote, et sa composition s'en déduit facilement.

0,1 gr. d'acide cyanurique brûlé de la manière ordinaire, donne, à 0° et 28 p. b., 76,5 à 77 c.c. de gaz; mais la même quantité fournit 0,102 gr. d'acide carbonique formant en volume 51,4 c. c. de gaz acide carbonique. On en conclut d'une manière certaine que le volume de l'acide carbonique est à celui de l'azote comme 2 : 1.

Cette méthode peut suffire pour l'analyse de la plupart des corps azotés, mais elle ne peut nullement s'appliquer à la détermination de l'azote dans les bases salifiables organiques; car, si, dans l'analyse de ces corps, le carbone est déterminé exactement, toutes les fautes qui se commettent ensuite dans la mesure du mélange des gaz, ainsi que les erreurs d'observation, tombent sur le compte de l'azote.

Par exemple, on trouve, par l'analyse de la morphine, que 0,1 gr. de cette substance donne, à 0° et 28 p. b., 3,608 c. c. d'azote;

0,1 gr. de morphine donne

.... 3,608 c.c. d'azote,
0,260 gr. d'acide carbonique ou
en volume : 131,86 c.c.

Total du gaz	135,468 c.c.

Mais on obtient par la combustion de 0,1 gr. de morphine à 0° et 28 p. b. :

132,91 c. c.
132,155 } moyenne 132,071.
131,078

Par conséquent on a perdu 2,897 c. c. de gaz. Que l'on déduise l'acide carbonique de la moyenne des dernières expériences, on obtiendra de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 190, quoique la morphine contienne ces deux substances dans le rapport de 1 : 34.

Je crois être parvenu, au moyen de l'appareil (fig. 3, pl. 1), à déterminer la quantité d'azote plus exactement que cela n'est possible par les méthodes connues. Cependant je suis loin de regarder la mienne comme parfaite ; je crois seulement que, parmi les méthodes défectueuses, c'est celle qui l'est le moins.

Mais ce n'est pas la construction de l'appareil qui cause l'imperfection dont je viens de parler ; elle tient à la formation du gaz oxide d'azote qui peut difficilement être évitée dans la combustion d'un corps azoté avec de l'oxide de cuivre ; et c'est de l'incertitude dans laquelle on se trouve sur la quantité de ce gaz qui s'est formée, que vient la défiance qu'inspirent les méthodes employées

jusqu'à ce jour pour déterminer l'azote. Je ne veux pas dire par là que ces méthodes sont fausses, je prétends seulement qu'elles ne possèdent pas le degré d'exactitude que l'on doit désirer pour les analyses des corps qui ne contiennent qu'une petite proportion d'azote. On est par là forcé de reprendre un grand nombre de fois la détermination de l'azote, ce qui est très-pénible avec un appareil aussi compliqué; de plus, on ne doit prendre la moyenne que des expériences dans lesquelles on a obtenu un gaz entièrement incolore, et dans lesquelles le mercure, sous la cloche qui sert à recueillir le gaz, n'est pas attaqué ni recouvert d'une croûte blanche.

Je n'ai trouvé jusqu'à présent que le moyen suivant pour éviter la formation du gaz oxide d'azote. On mêle la substance organique avec une quantité convenable d'oxide de cuivre, et ensuite on ajoute au mélange du cuivre métallique, à peu près la moitié du poids de l'oxide de cuivre employé. Au lieu d'employer ce mélange, je me sers constamment d'oxide de cuivre qui a déjà servi à une ou deux combustions et qui contient une grande quantité de cuivre métallique.

Fig. 3, pl. I. — *a* est le tube de combustion; *b* un tube contenant du chlorure de calcium (celui-ci n'a d'autre but que de vérifier, pour plus de sûreté, la quantité d'hydrogène qu'on a déjà déterminée en recueillant l'acide carbonique). On pourrait, sans inconvénient, supprimer ce tube. *c* est un large tube rempli de potasse caustique humide ou d'hydrate de chaux. *e* est une boule contenant de la potasse caustique liquide dont voici la destination : dès que la combustion est terminée et l'appareil refroidi, on retourne la boule *e*,

ce qui se fait facilement, les tubes étant joints par du caoutchouc, et l'on fait avancer la potasse caustique, au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'au bouchon *f*. Tout l'acide carbonique, tant celui qui est contenu dans le tube de combustion *a* et dans le petit tube de chlorure de calcium, que celui qui rentre dans le tube de combustion par le vide qui s'y est formé, est entièrement absorbé par la potasse caustique; après une heure ou deux, on peut mesurer le gaz azote obtenu. On met encore quelques morceaux de chlorure de calcium fondu sous la cloche *d* pour dessécher le gaz. Il est vrai que l'humidité n'a qu'une faible influence sur le volume de celui-ci; mais s'il s'est formé du gaz oxide d'azote, on peut être sûr qu'il ne se condense pas dans la cloche, si le gaz est aussi sec que possible.

J'ai essayé antérieurement d'employer un autre appareil au lieu de celui-ci (fig. 3, pl. 1). Je le décrirai brièvement pour éviter à d'autres personnes des essais inutiles.

Dans cet appareil, le tube de combustion, au lieu de communiquer au tube *c* et à la boule *e*, était joint à un tube de trois pieds de long et d'un pouce de diamètre, rempli à moitié d'ammoniaque caustique. Il est clair que, si on laisse cet appareil en repos pendant 24 heures après la combustion, on peut être sûr que l'ammoniaque, en raison de sa volatilité, a absorbé tout l'acide carbonique renfermé dans le tube de combustion; mais la tension de l'ammoniaque, qui ne peut pas toujours être déterminée exactement, vu l'inégalité de sa concentration, rend cet appareil, contre lequel il n'y aurait d'ailleurs point d'objections à faire, peu sûr et très-inexact.

Je ne citerai, pour mieux le prouver, qu'un seul exemple des essais qui ont été faits avec cet appareil.

Poids de la substance à analyser cinchonine ;	0,500 gr. de
Volume d'air dans la cloche avant l'expérience, à la température de 9°, 8 ;	20,75 c. c.
Volume total de l'air dans le grand tube et dans la cloche, à 0° et 28 p. b.;	224, 5 c. c.
Volume de l'air après l'expérience, 59 c. c. à 8°, 8 cent;	
Volume total de l'air, 0° et 28 p. b ;	256,3 c. c.
Volume de l'azote	31,8 c. c.

Mais la même quantité de cinchonine donne 35 c. c. d'azote. Une différence d'un degré dans la température produisit donc une différence de 3 c. c. dans le volume des gaz. Cela tient uniquement à la diminution de tension de l'ammoniaque, car l'air contenu dans le grand tube et la cloche ne se serait contracté que de 0,9 c. c. pour 1° de température. Pour dissiper tous les doutes sur cette source d'erreurs, je fis chauffer jusqu'à la température de 36° l'appartement dans lequel se trouvait l'appareil. Pendant le refroidissement successif jusqu'à 10°, les différences de volumes furent observées degré par degré ; il en résulta que le gaz se contractait de 3,4 c. c. pour chaque degré du thermomètre, pendant qu'un même volume d'air sans ammoniaque se serait contracté que

de 0,91 c. c. Il est clair que cette circonstance limite beaucoup l'emploi de cet appareil.

En passant à la description de mes essais, je ferai observer que je me suis toujours servi, pour les calculs, des derniers poids atomiques de Berzelius et de ceux nouvellement calculés par Poggendorf pour l'acide carbonique et l'azote. Je me suis aperçu trop tard et à mon grand regret que l'on obtient toujours des résultats inexacts, en employant les nombres ordinaires abrégés, dans lesquels l'hydrogène est pris pour unité. Cette inexactitude, surtout à l'égard du carbone, peut rendre mauvaise la meilleure analyse.

Je donnerai de plus le détail de mes essais en chiffres; à cet égard, je ne puis me dispenser de faire la remarque que s'il eût plu à MM. Dumas et Pelletier d'en user de même dans leurs recherches, ils m'eussent rendu beaucoup plus facile la comparaison entre leurs résultats et les miens, en m'épargnant la peine de faire les réductions les plus fastidieuses.

Bases salifiables végétales.

On sait que la composition des différentes bases salifiables, telle qu'elle est connue jusqu'à ce jour, n'a rien appris sur leur faculté de saturer les acides; du moins cette propriété ne paraît pas être soumise à une loi plus générale par rapport à leur composition. On ne sait pas davantage si ces substances se combinent aux acides de la même manière que les oxides métalliques ou d'une manière analogue.

On regardait autrefois comme probable qu'elles con-

tenaient une portion d'ammoniaque, auquel elles devaient leurs propriétés alcalines ; M. Robiquet a le premier émis cette opinion ; mais elle paraît être réfutée complètement par les analyses de ces corps publiées par MM. Dumas et Pelletier.

Ces chimistes ont trouvé, par exemple, que la morphine qui, d'après eux, contient 5 $^1/_4$ p. $^0/_0$ d'azote, sature plus d'acide que la quinine qui en contient 8 [illegible] p. $^0/_0$. Or, il est clair que, d'après l'opinion de Robiquet, les quantités relatives d'acides que les bases peuvent saturer doivent être en rapport direct avec les quantités relatives d'azote que contiennent les diverses bases salifiables végétales.

Cependant on va voir que l'on ne doit pas encore considérer cette opinion comme étant complètement réfutée. En examinant les propriétés les plus générales de cette série de corps, Berzelius a émis, dans son Traité de Chimie, l'opinion que, de même que l'ammoniaque, ils ne pouvaient former des bases salifiables actives sans le concours de l'eau ; que, d'après cela, ils ne pouvaient se combiner qu'à des oxacides hydratés, dont ils ne dégageaient pas l'eau ; on en tire de plus la conclusion que ces bases doivent se combiner directement aux hydracides sans le concours de l'eau.

Le but de mon travail était de chercher à découvrir ces rapports. Je ne me suis pas occupé, pour le moment, de l'étude non moins intéressante des sels formés par les bases salifiables.

Dans le cas où les sels formés par les bases végétales contiendraient une certaine quantité d'eau nécessaire à leur composition, il serait impossible de déterminer de

la manière ordinaire le rapport de l'acide à la base, parce que cette eau ne pouvant être expulsée par la chaleur, serait considérée comme faisant partie de la base salifiable.

Je me suis servi de la méthode suivante pour déterminer le poids atomique des bases végétales.

On introduisit une certaine portion de la base salifiable anhydre dans une boule de verre, et l'on fit passer par-dessus du gaz hydrochlorique, préalablement desséché, en traversant un long tube de chlorure de calcium fondu. Les deux substances se combinèrent à l'instant avec dégagement de chaleur. Dès que la boule de verre fut refroidie, on y fit passer, pour chasser l'acide hydrochlorique en excès, un courant d'acide carbonique sec, jusqu'à ce qu'un tube de verre humecté de nitrate d'argent ne blanchissait plus, étant exposé à l'ouverture de la boule d'où sortait le gaz acide carbonique.

Pendant le passage de ce gaz, la boule de verre fut retournée continuellement et chauffée jusqu'à 100° pour favoriser l'expulsion du gaz acide hydrochlorique.

Or, il pouvait arriver qu'il se dégageât une certaine quantité d'eau pendant la combinaison de ces bases salifiables avec l'acide hydrochlorique anhydre, et qu'ainsi l'augmentation de poids ne donnât pas la proportion exacte de cet acide absorbé. D'après cette supposition, on devait obtenir, en précipitant par le nitrate d'argent l'hydrochlorate formé, une quantité de chlorure d'argent plus grande que n'en indiquait l'augmentation de poids due à l'absorption de l'acide hydrochlorique; mais, dans tous les essais qui ont été faits, le poids de chlorure d'argent obtenu correspondit exactement à

celui de l'acide hydrochlorique absorbé; de sorte que l'on peut en toute sécurité employer ce procédé pour déterminer les poids atomiques des bases.

Je dois encore faire remarquer que les matériaux, pour ces essais, m'ont été fournis par deux hommes des plus expérimentés pour ce qui concerne la préparation des bases salifiables végétales, MM. Merk de Darmstadt et Wittstock de Berlin (1).

M. Merk a fait un travail sur l'extraction et les réactions des bases végétales, qui lui valut une médaille d'encouragement de la Société de Pharmacie à Paris, qui avait proposé un prix pour cet objet.

Je prie ces deux messieurs d'agréer mes sincères remercîmens pour l'assistance qu'ils ont bien voulu me prêter dans mon travail.

Morphine.

La morphine que j'ai employée pour l'analyse m'a été livrée en partie par M. Merk et en partie par M. Wittstock; elle était en cristaux remarquablement purs et incolores, ne contenait pas de traces de narcotine, se dissolvait facilement dans la potasse caustique et produisait les réactions connues avec le chlorure de fer, etc.

Les deux espèces de morphine devinrent ternes et

---

(1) J'ai engagé M. Merk, pharmacien à Darmstadt, à entreprendre la préparation en grand des bases solidifiables végétales, et de tous les autres produits analogues. On peut être certain de les obtenir, chez cet homme habile, dans leur plus grand degré de pureté.

opâques à la chaleur et perdirent une certaine portion d'eau de cristallisation ; celle qui provenait de la morphine de M. Wittstock exhalait une forte odeur d'alcool.

Détermination de l'eau de cristallisation.

0,581 de morphine perdirent, à	120°	0,034 d'eau.
0,445	»	0,024
0,437	»	0,029

100 parties de la morphine de M. Merk perdirent, d'après cela, 6,33 d'eau.

0,943 de morphine de M. Wittstock perdirent	0,063
0,590	0,036
0,588	0,038
1	0,065

100 p. de cette morphine contiennent d'après cela 6,95 d'eau.

Détermination de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

	0,365 gr. morphine produisirent ...	0,955 ac. carbon.
Ainsi	100 p. en produisirent	261,6
	0,680 gr. de morphine produisirent	1,780
	100 p.	261,8

0,365 de morphine de M. Wittstock donnèrent	0,221 d'eau.
0,680	0,415
0,553 .... de Merk	0,318
0,550	0,314

Détermination de l'azote.

1°. — 0,550 gr. de morphine anhydre dégagèrent, à 0° et 28 p. b.	17,727 c. c. d'azote.
2°. — 0,421	15,00
3°. — 0,619	24,39

Si l'on calcule, d'après ces nombres, la composition de la morphine, en prenant pour base la proportion d'azote obtenue pour la plus grande quantité de la substance végétale, et la proportion d'eau que donne la morphine de M. Merk, on obtient, pour 100 parties :

Azote........	4,995,
Carbone......	72,340,
Hydrogène....	6,366,
Oxigène......	16,299.
	100 parties.

Eau de cristallisation, 6,323....	Hydrogène	0,7026
	Oxigène	5,6204
		6,3230

Détermination du poids atomique de la morphine.

0,600 gr. de morphine anhydre ont absorbé 0,076 gr. de gaz acide hydrochlorique sec. L'hydrochlorate de morphine formé était entièrement neutre, se dissolvait entièrement dans l'eau, et, décomposé par le nitrate d'argent, donna 0,298 de chlorure d'argent.

Si l'on calcule le poids atomique d'après la quantité d'acide hydrochlorique absorbé, on obtient le nombre 3640. Calculé d'après la quantité de chlore trouvée, il est de 3613.

L'analyse étant calculée d'après ce dernier chiffre, on obtient :

		Pour 100 p.
2 at. azote..............	177,036	4,92
34 — carbone	2598,858	72,20
36 — hydrogène	224,632	6,24
6 — oxigène...........	600	16,66
	3600,326	100,02

L'analyse de MM. Dumas et Pelletier donne un peu plus d'azote et d'hydrogène ; mais cette différence n'est pas très-sensible si on la calcule d'après le poids atomique que j'ai indiqué.

Il est facile de voir qu'on pourrait exprimer la composition de la morphine par une formule beaucoup plus élégante que celle que j'ai adoptée. Il suffirait pour cela de modifier le nombre atomique, la composition pour 100 parties n'en serait pas trop altérée ; mais je tenais trop à la faire coïncider avec le poids atomique pour l'exactitude duquel je citerai encore des preuves pour me permettre de faire servir mon analyse à exprimer une idée individuelle.

Des trois essais qui ont été faits pour déterminer la quantité d'azote, deux m'en ont donné un peu moins que l'analyse n'en indique ; ainsi, dans aucun cas, la proportion d'azote ne peut être aussi forte que celle trouvée par MM. Dumas et Pelletier.

On pourrait observer qu'il se pourrait que la quantité d'azote fût plus faible que je ne l'ai trouvée ; cela est tout-à-fait improbable, si l'on calcule d'après le poids atomistique de la morphine, car il peut bien se trouver dans la composition d'une substance azotée 2, 3 ou 4 atomes d'azote, mais jamais on n'en trouve moins d'un atome.

D'après l'analyse précitée, l'hydrogène de l'eau de cristallisation est à celui de la substance comme 1 : 9, et l'oxigène comme 1 : 3. Or, la morphine contenant 6 atomes d'oxigène, cette substance cristallisée doit contenir 2 atomes d'eau de cristallisation.

M. Pelletier a trouvé que 100 parties de morphine

neutralisent 12,465 d'acide sulfurique; d'après cela, le poids atomique de la morphine serait = 4020.

Mais le sulfate de morphine contenant, comme nous allons le voir, une certaine portion d'eau combinée chimiquement, le poids atomique doit nécessairement être plus faible que ce nombre.

Si on le calcule d'après la quantité d'eau que contient la morphine, en admettant que ce soient 2 atomes, on obtient le nombre 3554 qui s'accorde évidemment avec celui obtenu au moyen de l'hydrochlorate de morphine.

Examen du sulfate de morphine.

Le sulfate de morphine cristallisé, et desséché à l'air, étant chauffé à 120°, perd une certaine quantité d'eau, mais qu'il réabsorbe aussitôt qu'il se refroidit; aussi est-on forcé de peser ce sel dans un vase clos après l'avoir privé de cette eau.

1,079 gr. de sulfate de morphine desséché à l'air perdirent 0,104 gr. d'eau. Les 1,079 gr. donnèrent de plus 0,337 de sulfate de baryte, ce qui fait, pour 100 parties de sel cristallisé,

10,73	acide sulfurique,
9,64	eau.

On peut déterminer facilement la quantité d'eau que la chaleur ne dégage pas du sulfate de morphine, en brûlant une certaine portion de ce sel, et retranchant ensuite de la quantité d'eau obtenue celle qui avait été formée par l'oxidation de l'hydrogène.

0,593 gr. de sulfate de morphine brûlés avec l'oxide

de cuivre donnèrent 1,170 d'acide carbonique et 0,348 d'eau. Or, 100 parties de morphine produisant, ainsi que l'indique la détermination du carbone, 261,5 d'acide carbonique, les 1,170 d'acide carbonique trouvés correspondent ainsi à 0,447 de morphine. De plus, ces 0,447 gr. de morphine eussent dû produire par la combustion 0,2632 gr. d'eau; on en a obtenu 0,348. Il reste donc 0,0848 gr. pour l'eau combinée chimiquement et l'eau de cristallisation.

Les 0,0612 parties qui manquent pour faire 0,593 ne peuvent être que de l'acide sulfurique.

Si l'on calcule, d'après cette analyse, la composition pour 100, on aura :

75,38	de morphine,
14,30	d'eau,
10,32	d'acide sulfurique.
100 parties.	

Que l'on déduise de la quantité d'eau obtenue 9,64 gr. d'eau de cristallisation, qui se dégage par la chaleur, il restera 4,66 parties d'eau, chimiquement combinée, les deux quantités sont entre elles dans le rapport de 1 : 2.

Ainsi le sulfate de morphine est formé de

75,38	de morphine,
4,66	d'eau chimiquement combinée,
9,63	d'eau de cristallisation,
10,33	d'acide sulfurique.
100 parties.	

En calculant le poids de l'atome de morphine anhydre

d'après les quantités d'acide sulfurique et de morphine indiquées dans cette analyse, on obtient le nombre 36,59, et, d'après cela, 100 parties de morphine sèche saturent 13,66 d'acide sulfurique.

Mais en le calculant d'après la quantité d'acide sulfurique trouvée directement en précipitant le sulfate de morphine aqueux par le chlorure de barium, on obtient le nombre atomique 35,54, d'après lequel 100 parties de morphine neutralisent 14,11 d'acide sulfurique.

Ces rapports se rapprochent tellement de celui obtenu pour l'hydrochlorate de morphine, que l'on ne peut plus douter de l'exactitude de ce dernier.

Que l'on calcule la quantité d'eau que contient le sulfate de morphine d'après son poids atomique, en admettant celui de la morphine = 36,003, on obtiendra

22,18 d'eau chimiquement combinée,
45,85 d'eau de cristallisation,

et la composition théorique de ce sel sera :

1 at. morphine	3600,326	75,38
1 — acide sulfurique	501,165	10,49
2 — d'eau combinée	224,958	4,71
4 — d'eau de cristallisation	449,916	9,42
Sulfate de morphine cristallisé	4776,365	100,00

Strychnine.

La strychnine employée pour l'analyse a été préparée par M. Merk; elle était très-blanche, cristallisée en octaèdres réguliers et ne perdait rien de son poids par la chaleur.

1,000 gr. donnèrent	2,770 d'acide carbonique, et	0,600 d'eau.
1,000	2,760	0,606
1,000	2,760	0,604
Moyenne.	2,763	0,603

1,000 gr. produisirent, de plus, à 0° et 28 p. b., 45,9 c.c. d'azote. On obtient, d'après cela, pour 100 parties de strychnine :

5,81 d'azote,
76,43 de carbone,
6,70 d'hydrogène,
11,06 d'oxigène.

Détermination du poids atomistique de la strychnine.

0,426 parties de strychnine sèche absorbent 0,064 d'acide hydrochlorique; d'après cela, 100 parties se combinent avec 15,02 de ce gaz, et son poids atomique est 3034.

Que l'on calcule, d'après ce nombre, le résultat de l'analyse ci-dessus, on aura :

2 at. azote	177,036 p. 100	5,95
30 — de carbone	2293,110	77,10
32 — d'hydrogène	199,673	6,72
3 — d'oxigène	300	10,13
	2969,819	100 p.

Brucine.

La brucine avait été préparée par M. Merk; elle était très-blanche et en beaux cristaux.

0,510 gr. perdirent de 100 à 120°, 0,085 gr. d'eau; ainsi 100 p. en contiennent 20,23 p.

1,000 donnèrent	2,560 acide carbonique, et	0,600 d'eau.
1,060	2,720	0,636

1,000 gr. donnèrent à 0°,	et 28 p. b.,	40 c. c. d'azote.
0,100		133,04 c. c. d'acide carbonique et d'azote.

D'après la dernière analyse, en retranchant le volume du gaz acide carbonique du volume total, on n'obtient que 37,4 c. c. d'azote pour 100 parties de gaz.

Cette analyse donne, sur 100 parties :

5,07	d'azote,
70,88	de carbone,
6,66	d'hydrogène,
17,39	d'oxigène.
100 parties.	

Détermination du poids atomique de la brucine.

0,850 de brucine sèche absorbent 0,111 de gaz acide hydrochlorique ; d'après cela, son poids atomique est de 3500. Pour s'assurer d'une manière certaine si la brucine employée était tout-à-fait privée d'eau de cristallisation, on décomposa par le nitrate d'argent l'hydrochlorate de brucine obtenu (qui se dissolvait dans l'eau sans laisser de résidu, comme tous les sels obtenus par le même moyen), et l'on en obtint 0,412 de chlorure d'argent, qui donnèrent le même poids atomique.

En calculant les résultats de l'analyse d'après le nombre atomique 3500, on obtient :

2 at. azote	177,036 p. o/o	5,14
32 — de carbone	2446,000	70,96
36 — d'hydrogène	224,632	6,50
6 — d'oxigène	600	17,40
	3447,668	100

L'eau de cristallisation de la brucine contient exactement autant d'oxigène que la substance, et 1 atome de brucine contient, d'après cela, 6 atomes d'eau.

Cinchonine.

La cinchonine employée pour l'analyse avait été préparée par M. Wittstock et était cristallisée en prismes transparens. Elle ne perdit rien de son poids par la chaleur; mais ses cristaux décrépitèrent selon toutes les directions.

1,000 gr. fournirent	2,786 acide carbonique, et	0,676 eau.
1,000	2,814	0,652

0,500 gr. fournirent à 0° et à la hauteur barométrique de 28p. .... 36,40 c. c. d'azote

0,500............. 34,35

0,500............. 34,3

Donc 0,100 parties donnent 7,00 c. c. d'azote.

Si l'on fait les calculs d'après les résultats ci-dessus, on obtient :

8,87	azote,
77,81	carbone,
7,37	hydrogène,
5,93	oxigène.
100,00	

Détermination du poids atomique de la cinchonine.

0,630 gr. de cinchonine sèche augmentent en poids de 0,143 gr. dans le gaz hydrochlorique; donc 100 p. de cinchonine se combinent avec 22,698 d'acide hydrochlorique et son poids atomique est 2005,1.

Si l'on rapporte à ce nombre les proportions ci-dessus, on a :

2 at. azote	177,036	9,11
20 — carbone	1528,750	78,67
22 — hydrogène	137,275	7,06
1 — oxigène	100,000	5,16
	1942,051	100,00

Quinine.

La quinine soumise à l'analyse avait été préparée par M. Merk ; elle était toute blanche ; néanmoins elle donnait une dissolution un peu jaunâtre quand on la chauffait avec un excès d'acide sulfurique.

J'ai fait cristalliser à plusieurs reprises le sulfate de quinine du commerce, puis j'ai décomposé la dissolution par le carbonate de baryte, ou bien à froid par de l'ammoniaque étendue, et séparé l'excès de baryte de la quinine par de l'alcool.

Le précipité blanc et à l'état de bouillie, qui avait été obtenu de la dissolution du sulfate par de l'ammoniaque étendue, se dissolvit parfaitement, à l'aide de la chaleur, dans la liqueur contenant un peu d'ammoniaque libre, et donna, par le refroidissement, de la quinine en aiguilles très-fines, brillantes et soyeuses, entièrement exemptes d'ammoniaque.

1,000 gr. de quinine bien séch. fourn.	2,724 acide carbonique.
0,600	1,637
0,370	1,014

Dans leur analyse de la quinine, MM. Dumas et Pelletier ont donné les détails de leurs recherches ; je ne puis m'empêcher d'en tirer parti en comparant leurs

résultats à ceux que j'ai obtenus par la méthode indiqu
pour la détermination de l'acide carbonique.

De 0,100 gr. de quinine, ils ont obtenu 137,1 c.
d'acide carbonique.

D'une quinine un peu moins blanche, 135,3.

Mais la première des analyses précitées donne, pou
la même quantité, 137,59 c. c. d'acide carboniqu

La deuxième	137,88
La troisième	138,5

Je pense que cette comparaison suffit pour mettre ho
de doute l'absorption complète de l'acide carbonique a
moyen de l'appareil décrit.

1,000 gr. de quinine fourn. de plus	0,695 gr. d'eau.
0,600	0,405
0,370	0,250

0,100 de quinine fournirent, à 0° et à 28" de bar
mètre, 143,514 d'acide carbonique et d'azote. Si on e
déduit l'acide carbonique qui correspond au poids de l
quinine, on obtient, pour 100 parties, 5,63 d'azote.

1,000 gr. fournirent à 0° et 28" b.	67,4 c. c. d'azote.
1,000	64,8

Si l'on calcule la composition de la quinine d'apr
les nombres les plus élevés, on obtient :

8,11	azote,
75,76	carbone,
7,52	hydrogène,
8,61	oxigène.
100,00	

Détermination du poids atomique de la quinine.

0,580 gr. de quinine augmentent en poids dans le gaz hydrochlorique de		0,140
0,711		0,171

D'après cela, 100 parties de quinine neutraliseraient 24,10 parties d'acide hydrochlorique. Mais la dissolution saline évaporée dans une cornue, donna une liqueur d'une réaction faiblement acide; ce qui prouve que le sel (sans doute à cause de la grande porosité de la quinine) avait retenu un peu de gaz hydrochlorique, résultat qu'on n'avait obtenu avec aucune des autres bases. Par cette raison, j'ai cherché à déterminer le rapport de l'acide sulfurique à la quinine par la combustion du sulfate.

0,500 gr. de sulfate de quinine séché à 120° fournirent	1,175 gr. ac. carb.
0,560	1,318
1,060	2,493

D'après l'analyse de Baup, le sulfate de quinine sec contient 10 pour cent d'acide sulfurique. D'après la troisième détermination du carbone, 2,74 d'acide carbonique correspondent à 100 p. de quinine anhydre.

Si l'on calcule sa composition d'après ces données, on obtient :

85,83	quinine anhydre,
10,00	acide sulfurique,
4,17	eau.
100,00	

Le poids atomique qu'on en déduit est 4250. Mais comme ce sel de quinine est évidemment un sel basique, la moitié de ce nombre donne le véritable poids atomique 2145.

Rapportée à ce nombre, la quinine est formée de :

2 atomes	azote............	177,036	8,62
20	carbone..........	1528,759	74,39
24	hydrogène........	149,752	7,25
2	oxigène..........	200,000	9,74
		2055,538	100,00

L'oxigène de l'eau dans le sulfate est à celui de la quinine dans le rapport de 1 : 2. Dans le soi-disant sulfate acide 100 parties de quinine saturent par conséquent 23,53 d'acide sulfurique.

Considérations générales sur les analyses précédentes.

Lorsqu'on examine s'il existe une loi de composition à laquelle on puisse rapporter les résultats obtenus, on trouve, en comparant la quantité d'acide qui neutralise une certaine quantité d'une base végétale, que chaque atome d'acide se combine avec une certaine quantité de base qui contient exactement 2 atomes d'azote. Pour toutes les bases examinées, cette loi est sans exception; il est certain que la vératrine et d'autres s'y conformeront également. La quinine et la cinchonine produisent des sels basiques qui contiennent deux fois autant de base que les sels neutres. On ne peut point, il est vrai, entendre ici par sel neutre celui qui n'altère pas les

couleurs bleues végétales ; car, dans ce sens restreint, aucun ne le serait, quoique la conséquence à laquelle nous sommes parvenus n'en éprouve aucun changement, même si l'on considère les sels basiques comme neutres et les autres comme acides.

Il semblerait donc, en effet, que les propriétés alcalines de ces corps soient liées essentiellement à la présence de l'azote que l'on peut y supposer, soit sous forme d'ammoniaque, soit sous celle de quelque autre combinaison encore inconnue.

Je considère cette dernière manière de voir, c'est-à-dire celle d'après laquelle l'azote n'est pas contenu dans ces corps sous forme d'ammoniaque, comme la plus probable. La manière dont ils se comportent avec l'acide nitrique semble l'appuyer. Cet acide décompose parfaitement la strychnine, la brucine, etc. ; mais, après la décomposition, la liqueur acide ne contient pas d'ammoniaque, ce qui devrait nécessairement avoir lieu, si en effet il y existait de l'ammoniaque toute formée.

On pourrait objecter ici qu'il y a des substances végétales qui, comme la caféine, contiennent une grande quantité d'azote sans pouvoir saturer des acides ; mais il est certain que la présence seule de l'azote ne peut être la seule cause de cette propriété, mais qu'elle dépend d'une combinaison particulière des élémens. Enfin, pour la caféine et d'autres substances végétales semblables, il est inutile de rechercher l'explication d'une propriété qu'elles ne possèdent pas.

On déduit d'ailleurs une autre loi encore des combinaisons des bases végétales ; cette loi, il est vrai, n'est constatée que pour les sels de morphine et de quinine ;

et les rapproche beaucoup de l'ammoniaque : c'est qu leurs combinaisons avec les acides oxigénés contiennen une certaine quantité d'eau qui n'est pas de cristallisation, parce qu'elle ne peut être éliminée par la chaleu seule.

Dans le sulfate de morphine et le sulfate basique d quinine, cette eau est beaucoup plus considérable qu celle que pourrait retenir le sel ammoniacal formé ave l'azote de la substance. C'est un motif de plus pour n point admettre d'ammoniaque dans les bases, mais u composé azoté dans lequel il est possible que l'hydrogène des hydracides produise un corps métallique semblable à celui qu'il produit avec l'ammoniaque.

La composition de la brucine, de la quinine, de l cinchonine, etc., fournit encore l'occasion de forme une foule d'hypothèses ; mais je les crois encore tro précoces pour le domaine de la spéculation. Le cham que la chimie organique nous offre est encore trop pe connu et trop peu cultivé, malgré le vaste intérêt qu'il nou présente (1). Berzelius est encore ici le premier qui nou ait frayé le chemin. Par son travail sur l'acide racémique il nous a ouvert une source précieuse de recherches q auront pour la chimie organique des suites qu'on n saurait encore apprécier.

La découverte de l'urée artificielle nous a d'ailleu

---

(1) Je ne parle point ici des matières grasses, car cet partie de la chimie organique peut être considérée comm entièrement éclaircie et même épuisée, grâce aux travau immenses de M. Chevreul ; mais quel chimiste se sentira le courage de l'imiter ?

fait connaître un tout nouveau mode de combinaisons dans les élémens des corps organiques. Je considère ces deux découvertes comme le premier pas d'une chimie organique vraiment scientifique.

Narcotine.

La narcotine soumise à l'analyse avait été préparée en partie par M. Merk, en partie par M. Wittstock. Elle était complètement insoluble dans la potasse bouillante et en cristaux transparens à peine jaunâtres qui ne perdirent rien de leur poids par la chaleur.

1,000 gr. fournirent 2,350 gr. d'acide carbonique et 0,495 d'eau. Un second essai donna absolument le même résultat.

Quant à la quantité d'azote contenue dans la narcotine, je dois avouer qu'il me reste des doutes à cet égard; en effet, il y en a si peu que la moindre erreur d'observation change considérablement la proportion relative entre l'acide carbonique et l'azote.

J'ai obtenu de

(1)	1,000 gr. de narcotine à 0° et b. 28″	21 c. c. d'azote.
(2)	1,000	19
(3)	1,400	28,2

Cet azote est à l'acide carbonique (qui, pour $1^{gr.}$,000, est exprimé par 1187 c. c.) :

(1) = 1 : 56
(2) = 1 : 59
(3) = 1 : 61

Il est probable que l'azote est au carbone dans le rap-

port de 1 : 60; je suis loin cependant de l'affirmer av certitude.

Si l'on admet ce rapport, 100 parties de narcoti contiennent :

65,00	carbone,
2,51	azote,
5,50	hydrogène,
26,99	oxigène.

Colombine.

M. Wittstock a découvert récemment dans la racine colombo une substance particulière qu'il regarde comm le principe actif de cette plante ; il a eu la bonté de m' faire parvenir une petite quantité pour en faire l'analy

La colombine était cristallisée en petites aiguil très-blanches, parmi lesquelles se trouvèrent mê quelques cristaux beaucoup plus gros. Ces derniers pc vant appartenir à une autre substance, je les ai chauf légèrement avec de l'esprit-de-vin. Les plus petits cr taux se dissolvirent rapidement, tandis que les p gros résistèrent à l'action du dissolvant. Après le refr dissement, on vit reparaître des cristaux du mê aspect que les plus petits. La colombine ne contient j d'azote.

0,500 gramm. fournirent 1,200 d'acide carbonique 0,278 d'eau ; ce qui donne pour sa composition :

66,36	carbone,
6,17	hydrogène,
27,47	oxigène.
100,00	

On peut représenter la composition théorique par la formule suivante : $7C_7HO$.

Acide roccellique.

M. le docteur Heeren découvrit cette nouvelle substance, qui se rapproche des acides gras, dans la *Roccella tinctoria*; il en donna la description dans le journal de Schweigger-Seidel, t. 59, p. 347.

Je dois à sa complaisance la petite quantité qui fut employée à cette analyse.

0,500p. d'acide roccellique fourn.	1,228 ac. carb., et	0,483 eau.
0,500	1,230	0,485

Ce qui donne pour 100 parties :

67,940	carbone,
10,756	hydrogène,
21,372	oxigène.

D'après l'analyse de plusieurs sels formés par cet acide, M. le docteur Heeren a trouvé le nombre 1882 pour son poids atomique. Si l'on rapporte les résultats ci-dessus à ce nombre, l'acide roccellique est composé de

16 at. carb.	1222,992	67,05
32 at. hydrog.	199,673	10,95
4 at. oxig.	400,000	21,94
	1822,665	100,00

100 parties d'acide saturent, d'après l'analyse du roccellate de chaux, une quantité de base contenant 5,31

d'oxigène qui est avec l'oxigène de l'acide dans le rap port de 1 : 4.

On doit être surpris de voir que dans cette analyse combustion de l'acide a fourni un peu moins d'hydr gène et un peu plus de carbone que la composition thé rique n'en donne, tandis que, d'après la nature de l' nalyse, on ne pouvait en attendre que le contraire; ma cette anomalie disparaît si l'on admet un atome de carbo de plus, ce que le poids atomique trouvé par l'analy semble confirmer. Il est vrai que par là le poids atomiq de l'acide roccellique devient plus grand que celui qu' a trouvé, ce qui suppose encore que non-seulement n'y ait eu aucune perte dans la détermination de la ba des roccellates, mais encore qu'on ait obtenu au co traire davantage que le sel n'en contient réellemer L'acide se composerait alors de 17 carbone, 32 hydr gène et 4 oxigène, et son poids atomique deviendr 1899.

Ayant eu à choisir ici entre deux résultats peu pr bables, j'ai donné la préférence à celui qui était le pl simple.

On peut considérer l'acide roccellique comme u combinaison de

$$4(C+2H)+O,$$

et 4 atomes de ce composé formeraient l'équivalent d'u atome d'un autre acide.

Pseudérythrine.

Par ses belles recherches sur quelques lichens av lesquels on fait le tournesol, M. le docteur Heeren no

a fait connaître plusieurs combinaisons très-intéressantes qui possèdent la propriété remarquable de se changer en divers composés nouveaux, soit par le carbonate d'ammoniaque sans le contact de l'air, soit par l'ammoniaque pure avec le contact de l'air.

Un des corps qui, d'après son opinion, est produit par la décomposition de l'érythrine au moyen de l'alcool, a reçu de lui le nom de pseudérythrine.

C'est en me communiquant une petite portion de ce corps qu'il me mit en état d'en faire l'analyse.

0,500 gr. fournirent 1,100 gr. d'acide carbonique et 0,285 d'eau, ce qui donne pour sa composition :

60,810	carbone,
6,334	hydrogène,
32,856	oxigène.
100,000	

Calculée d'après ce résultat, sa composition probable serait :

20 atomes	carbone	15,28750	61,5
25	hydrogène	1,55995	6,3
8	oxigène	8,00000	32,2
		24,84745	100,0

Acide caincique.

MM. Pelletier et Caventou ont découvert dans la racine cainca un acide particulier qui possède la singulière propriété de se changer par l'acide hydrochlo-

rique froid en une matière gélatineuse dépourvue de saveur.

La substance soumise à l'analyse avait été préparée par M. Merk : elle était cristallisée en aiguilles blanches très-déliées.

0,500 parties perdirent, à 100°, 0,045 d'eau ; 0,459 gr. fournirent 0,955 d'acide carbonique et 0,310 d'eau ; elle est donc composée de :

57,38	carbone,
7,48	hydrogène,
35,14	oxigène.
100,00	

Si l'on calcule le poids atomique de cet acide d'après la quantité d'eau qu'il renferme, en la prenant pour 1 atome, on obtient le nombre 10,863 ; l'analyse d'un caincate aurait vérifié l'exactitude de cette évaluation, mais la petite quantité que j'en possédais ne me permit de faire aucun autre essai.

Acide allantoïque.

On sait que cet acide se trouve dans le fluide allantoïque des vaches ; c'est ce qui lui a valu son nom.

Il possède, comme l'acide urique, quelques propriétés générales des acides, sans se rapprocher par ses autres caractères de cette classe de composés.

M. C.-G. Gmelin a trouvé qu'il se dissolvait dans la potasse ; mais on l'obtient de nouveau de la liqueur alcaline sans altération et privé de potasse. Il semble néanmoins avoir la propriété de saturer la chaux et l'ammoniaque, sans être toutefois neutralisé par cette der-

nière. L'action de cet acide sur les bases semble être analogue à celle des acides sur l'urée, qui, comme on sait, s'allie à plusieurs d'entre eux, sans être pour cela une base salifiable. M. Lassaigne a fait aussi quelques expériences sur cette substance qu'on nommerait avec plus de raison allantoïne, et l'a trouvée composée de

25,24	azote,
28,15	carbone,
14,50	hydrogène,
32,00	oxigène.

Il a fait voir également que 100 parties neutralisent 24 oxide de plomb et 25,2 baryte, donc plus de baryte que d'oxide de plomb ; ce qui répugne à la théorie des équivalens.

Il m'a été impossible de me livrer à des recherches plus étendues sur cette substance à défaut d'une assez grande quantité.

Je dois à l'amitié de M. Gmelin le peu dont j'ai pu disposer et qu'il a eu la bonté de me communiquer pour en faire l'analyse. L'allantoïne était un peu colorée, mais elle devint d'une blancheur éclatante en la traitant par du charbon de bois en poudre.

Elle ne contient point d'eau de cristallisation.

0,550 gr. fournirent	0,634 gr. d'acide carb., et	0,193 d'eau.
0,480	0,545	0,170
0,150 gr. à 3° c. et	27",5 b. donnèrent	126 c. c. gaz.
0,130 gr. à 4° c. et	27 ,4 b.	108

Si l'on calcule l'acide carbonique en volume, on trouve que l'azote est à l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 2 ½ ou de 2 : 5.

L'acide contient, d'après cela :

29,51	azote,
31,87	carbone,
3,89	hydrogène,
34,73	oxigène.

Sa composition théorique est exprimée par la foı
suivante :

$$C^5 AZ^4 H^8 O^4$$

Il est digne de remarque que dans l'allantoïne l'
et le carbone se trouvent dans le même rapport que
l'acide urique.

Acide quinique.

MM. Henri (1) et Plisson ont fait de la préparati
l'acide quinique, des sels qu'il produit et de sa

---

(1) M. Henri fils indique dans le Journal de Pharn
mai 1831, p. 245, les procédés suivans pour sépa
chlorure de sodium ou de calcium du chlorure de m
sium :

« On évapore le mélange (du chlorure de magnesi
de sodium) jusqu'à siccité, puis on le calcine forteme
résidu est composé de magnésie et de chlorure de sc
qui n'a pas été volatilisé. La magnésie, lavée et calc
indique par son poids la proportion de chlorure d
gnesium »

Ce procédé est évidemment fondé sur l'opinion f
que le chlorure de magnesium est décomposé *entièr*
par la chaleur rouge.

position l'objet de leurs recherches (Journ. de Pharmacie, août 1829, p. 390). Ils annoncent que 100 parties de cet acide intéressant contiennent :

34,4320	carbone,
5,5602	hydrogène,
60,0078	oxigène,

et qu'il est composé de :

Il indique encore le procédé suivant :

« *Nota*. On pourrait opérer encore l'analyse de ce mélange par d'autres modes ; savoir : la précipitation du chlorure de magnesium dissous, au moyen du carbonate *neutre* d'ammoniaque ; puis l'évaporation à siccité du liquide filtré, et la calcination du résidu. »

Tout le monde sait que les sels de magnésie ne sont pas même précipités par le bicarbonate d'ammoniaque, et que le carbonate n'en précipite que la moitié de la magnésie.

Voici encore comment il sépare la magnésie de la chaux, supposée à l'état de carbonate :

« Traiter par un léger excès d'acide hydrochlorique, additionner un peu d'alcool, et filtrer ; la liqueur évaporée donne un résidu qui doit être fortement calciné. Il fournit alors, traité par l'eau alcoolique, d'une part la magnésie insoluble, et de l'autre le chlorure de calcium ! »

De tels résultats ne justifient pas le ton de supériorité que M. Henri s'est permis envers un jeune chimiste plein de connaissances et de modestie, qui doit faire son chemin, et qui avait rectifié une erreur dans un de ses ouvrages.

2 atomes de carbone,
4 hydrogène,
3 oxigène,

nombres d'après lesquels ils fixent son poids atomique à 477,83.

MM. Henri et Plisson ont examiné les combinaisons de l'acide quinique avec la magnésie, la chaux, la soude, la potasse, la baryte, le manganèse, le zinc, l'oxide de cuivre, l'oxide de plomb, l'oxide d'argent; ils ont déterminé la composition de ces sels par des expériences directes. La concordance de toutes ces analyses ne saurait être plus parfaite; cependant il n'y a aucun doute que toutes, à l'exception de celle du quinate de chaux, ont été calculées d'après leur soi-disant poids atomique. Le résidu de carbonate de chaux obtenu par la calcination du sel calcaire, a été calculé par eux comme *chaux pure*. On peut juger par là de la confiance que méritent ces analyses.

La composition des quinates trouvée par MM. Henri et Plisson donne le nombre 232,604 pour le poids atomique de l'acide. Si l'on prend ce nombre comme base de l'évaluation d'une composition théorique, on trouve :

10 atomes carbone,
20 hydrogène,
14 oxigène.

Quoique ces chimistes aient trouvé que l'acide quinique contient 14 fois plus d'oxigène que la base par laquelle il est neutralisé, ils furent néanmoins portés

par des motifs inconnus à n'y admettre que 3 atomes d'oxigène.

On doit en effet s'étonner autant de la profonde ignorance des lois des proportions définies qui ressort de cet ouvrage que de l'application fautive et des abus inconcevables qui en ont été faits. Pour l'analyse de l'acide quinique, MM. Henri et Plisson ont suivi une nouvelle méthode qu'ils ont récemment décrite (Journ. de Pharm., 1830, p. 245). Cette méthode est réellement nouvelle, car elle donne des résultats si extraordinaires que, d'après l'ancienne, on obtient tout juste 12 pour cent d'acide carbonique de plus qu'ils n'en ont trouvé; mais je m'abstiens de porter un jugement sur son mérite.

Ayant pu me procurer une petite quantité de quinate de chaux pur, je me vis en état de répéter les expériences de MM. Henri et Plisson sur la composition de l'acide quinique.

Le quinate de chaux contient une quantité notable d'eau de cristallisation qui a été négligée par MM. Henri et Plisson. A une chaleur subite, il fond et se boursouffle; par un échauffement plus lent de 100° à 120°, les cristaux s'effleurissent sans se déformer.

2,000 gr. ont perdu, de 100° à 120°, 0,564 d'eau; donc 100 parties de sel calcaire renferment 28,2 d'eau.

0,937 de quinate de chaux anhydre fournirent, par la calcination, 0,206 de carbonate de chaux. Ce résidu fut humecté à plusieurs reprises avec du carbonate d'ammoniaque et légèrement calciné; mais par cette opération, il n'augmenta pas de poids.

Le poids atomique de l'acide quinique déduit de ce

résultat est 252,06, et 100 parties de quinate de cha
se composent de : 87,6094 acide,
12,3906 base.

En cristaux, il est composé de :

62,93	acide,
8,87	chaux,
28,20	eau.

0,340 p. de quinate de chaux anhydre fournirent 1
d'eau.

0,95 gr. de quinate de chaux anhydre fourniren
à 0° et 28″ b., 66,1 c.c. de gaz.

1,436 de sel calcaire anhydre = 1,2582 acide, fou
nirent 1,965 gr. d'acide carbonique et 0,690 d'eau.

Comme il était incertain que le carbonate de cha
qui reste après la combustion du sel calcaire ne lais
pas échapper une portion de son acide carbonique par
calcination avec de l'oxide de cuivre, ce qui a lieu po
le carbonate de potasse, je voulus m'assurer de ce f
par une expérience directe. Mais le carbonate de cha
pur, calciné le plus fortement possible dans un tube
combustion avec de l'oxide de cuivre, n'abandonna p
la moindre trace d'acide carbonique. Par conséquent
peut, sans commettre d'erreur, évaluer la chaux qui re
après ces analyses comme carbonate de chaux.

Dans la deuxième analyse, 0,139 gr. d'acide carb
nique restent en combinaison avec la chaux ; et ce nom
bre est à 1,965 gr. d'acide carbonique exactement comm
1 : 14 ; de sorte qu'en additionnant les deux, l'aci
doit contenir 15 atomes de carbone.

L'acide quinique contient donc, sur 100,

I.	II.	
46,157	46,23	carbone,
6,111	6,09	hydrogène,
47,732	47,68	oxigène.

Si l'on rapporte cette analyse à 252,06, poids atomique de l'acide, on obtient pour les élémens les proportions suivantes :

15	atomes carbone	11,5656	46,12
24	hydrogène	1,4975	5,82
12	oxigène	12,0000	47,89
		25,0631	100,00.

Le quinate de chaux contient 10 atomes d'eau.

Pour prévenir toute objection, il eût été nécessaire d'analyser encore un autre quinate à côté du quinate de chaux, mais la petite quantité que j'en possédais ne me permit aucune autre expérience. J'ai essayé d'ailleurs de soumettre à l'analyse le quinate basique de plomb, le seul quinate qui soit insoluble. On prépare ce sel, d'après MM. Pelletier et Caventou et d'après MM. Henri et Plisson, en traitant un quinate soluble par le sous-acétate de plomb. Cependant on peut mêler ces deux sels sans obtenir de précipité. Mais si l'on ajoute ensuite de l'ammoniaque, d'abondans flocons blancs se déposent et se changent au bout de quelques jours en petites lames brillantes.

Pendant la décomposition de ce sel par l'acide sulfurique, on remarqua une légère effervescence, ce qui prouve qu'il s'était formé un peu de carbonate de plomb

pendant les lavages, ce qui devait nécessairement rendre les résultats fautifs.

J'obtins cependant 0,848 gr. de sulfate de plomb de 0,862 de quinate basique de plomb.

Quant à la différence extraordinaire qui existe entre l'analyse de MM. Henri et Plisson et la mienne, par rapport à la quantité de carbone, on pourrait objecter comme cause que le quinate de chaux est un sel anhydre, tandis que l'acide quinique renferme sans doute de l'eau de cristallisation. Mais on a trouvé plus d'hydrogène dans l'analyse du quinate qu'ils n'en admettent dans l'acide; cette différence s'élève jusqu'à $\frac{1}{2}$ pour cent, ce qui supposerait que le quinate de chaux soumis à la deuxième analyse ou que l'oxide de cuivre retenaient encore 0,062 gr. d'eau, ce qui ne paraît nullement probable.

Mais, admettant même une telle inexactitude, la quantité d'hydrogène dans le quinate de chaux n'en deviendra pas moindre que dans l'acide quinique.

Quant à la pureté du sel qui a été employé à mon travail, il me suffira de dire que MM. Henri et Plisson l'ont préparé eux-mêmes.

Sulfate neutre d'hydrogène carboné.

M. Sérullas a décrit, sous ce nom, un composé connu depuis long-temps, produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et dont il a le premier découvert la véritable nature.

La théorie de l'éthérification repose en partie sur la composition de l'acide sulfovinique, composition qui, d'après les vues de M. Sérullas, est intimement liée

à celle du sulfate neutre d'hydrogène carboné, ou de l'huile douce de vin combinée à l'acide sulfurique.

C'est uniquement dans le but d'essayer une méthode plus simple de décomposer les fluides peu volatils que j'ai fixé mon choix sur cette substance. Elle fut préparée, d'après la méthode de M. Sérullas, avec de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique. Le produit de la distillation était un liquide oléagineux, plus pesant que l'eau et parfaitement incolore et limpide.

Il fut lavé avec un peu d'eau froide à 0° et puis abandonné pendant quelques jours sous le récipient de la machine pneumatique avec de l'acide sulfurique. Après cela, il fut encore mis en contact pendant quelque temps avec du chlorure de calcium fondu.

Ce liquide possédait toutes les propriétés dont M. Sérullas a fait mention ; il était absolument sans action sur les couleurs bleues végétales ; mais je n'ai pas remarqué que sa couleur devenait verte sous le récipient de la machine pneumatique.

Toutefois il différait essentiellement de la substance décrite par M. Sérullas en ce qu'il ne produisait point d'huile de vin privée d'acide sulfurique en le chauffant avec de l'eau.

10 à 12 gr. de liquide furent chauffés avec une dissolution de potasse caustique ; l'huile se troubla et devint blanche et opaque ; mais il ne s'en forma point d'autre dont le poids spécifique fût moindre. Lorsqu'on eût séparé toute la liqueur alcaline par le lavage, on remarqua qu'en y versant de l'eau, celle-ci redevint acide par la chaleur. On la chauffa de nouveau avec beaucoup d'eau dans une cornue, et, par une ébullition prolongée, elle

disparut entièrement sans qu'une autre huile plus légère que l'eau soit venue nager à sa surface. On remarqua cependant dans le récipient quelques gouttes d'une huile limpide qui surnageait sur l'eau, mais dont la quantité était trop faible pour pouvoir être recueillie. Ces gouttes se figèrent entièrement à 0° en une masse blanche et cristalline. La liqueur distillée possédait une odeur particulière qui avait quelque chose de celle de l'éther.

Je suis d'ailleurs fort éloigné d'attacher plus d'importance à cette observation qu'elle n'en mérite; mon intention n'était nullement de discuter cette question.

Pour l'analyse, on introduisit le sulfate neutre d'hydrogène carboné goutte à goutte et par couches avec de l'oxide de cuivre dans un tube de verre de 18 pouces de long sur 6 lig. d'ouverture.

Le tube fut rempli de cette manière sur une longueur d'environ 9-10 pouces, puis on y ajouta encore une couche de 6-7 pouces d'oxide de cuivre pur. L'oxide était fraîchement calciné, et fut introduit dans le tube sans avoir été broyé. Le tube de combustion fut alors adapté à l'appareil décrit, et l'on procéda à l'opération de la manière connue.

Il est aisé de voir que cette méthode n'est applicable qu'aux liquides peu volatils, où l'on n'a point à craindre de pertes pendant la pesée par la vaporisation à l'air; on peut du reste l'employer avec avantage pour les huiles essentielles.

Ordinairement on renferme ces substances dans de petites ampoules de verre qu'on introduit couche par couche avec de l'oxide de cuivre, dans le tube de combustion. De cette manière, la combustion parfaite des

substances très-riches en carbone devient impossible ; car au moment où une petite ampoule éclate par l'action trop peu ménagée de la chaleur, le dégagement du gaz devient si violent qu'une quantité notable de la substance est entraînée sous forme d'une vapeur blanche et épaisse.

On n'a pas à craindre cet inconvénient de l'emploi des ampoules de verre, lorsqu'on brûle des substances volatiles qui contiennent peu de carbone, comme l'alcool, etc. ; et l'on peut l'éviter entièrement pour les autres par la méthode indiquée, si l'on conduit le feu avec lenteur.

1,730 gr. d'huile de vin sulfatée ont fourni 2,078 gr. d'acide carbonique et 0,940 d'eau.

Si l'on calcule cette analyse en déterminant la quantité d'hydrogène nécessaire pour transformer le carbone obtenu en gaz oléfiant, et mettant l'excès d'hydrogène sur le compte de l'eau, on obtient, pour 100 parties :

33,180	carbone	gaz oléfiant,
5,418	hydrogène	
5,788	eau,	
55,614	acide sulfurique.	

Mais ces proportions correspondent exactement à la composition de :

8 atomes hydrogène carboné,
[illegible] acide sulfurique,
1 eau,

c'est-à-dire à celle que M. Sérullas a trouvée.

Lettre *de M.* Dumas *à M.* Gay-Lussac, *sur les Procédés de l'analyse organique.*

La lecture du Mémoire de M. Liebig, que vous avez bien voulu me communiquer, m'a fait naître quelques réflexions que vous trouverez peut-être utiles aux lecteurs des *Annales*, en ce qu'elles se rapportent à un procédé d'analyse destiné sans aucun doute à changer, sous peu de temps, l'état de la chimie organique.

A l'époque déjà fort éloignée, si le temps se mesure aux progrès de la science, où nous fîmes, M. Pelletier et moi, l'analyse des alcalis organiques, nous avions à vaincre plusieurs genres de difficultés. Les unes se rapportaient à la méthode même d'analyse, les autres concernaient la purification des substances que nous voulions analyser. Nous avons mis tant de soin à ce travail, que nous devions regarder les résultats qu'il renferme comme étant assez près de la vérité; mais nous pensions toutefois, que les erreurs devaient se rapporter, s'il y en avait, bien plutôt à la plus ou moins grande pureté des matières, qu'à la méthode d'analyse elle-même. Le travail de M. Liebig n'a pas changé ma conviction à cet égard. Je ne veux pas dire par là que, si j'avais de telles analyses à faire aujourd'hui, je me servirais du procédé que nous avions employé autrefois; je veux seulement établir que cette ancienne méthode pouvait conduire à la vérité. La comparaison suivante entre les résultats de M. Liebig et les nôtres le démontre suffisamment.

	MORPHINE.		CINCHONINE.		QUININE.	
	P. et D.	Liebig.	P. et D.	Liebig.	P. et D.	Liebig.
Carbone . . .	72,02	72,34	76,97	77,81	75,02	75,76
Azote	5,53	4,99	9,02	8,87	8,45	8,11
Hydrogène. .	7,01	6,36	6,22	7,37	6,66	7,52
Oxigène . . .	14,84	16,31	7,79	5,93	10,43	8,61
	99,40	100,00	100,00	99,98	100,56	100,00

Il est évident que toute formule atomique applicable aux résultats de M. Liebig se trouverait aussi d'accord avec les nôtres. On trouve de plus grandes différences, et même des différences inexplicables, en ce qui concerne la strychnine, la brucine et la narcotine entre les chiffres de M. Liebig et les nôtres. Si ces différences ne concernaient que l'azote, nous passerions condamnation; mais elles se retrouvent sur le carbone, et il faut que les matières analysées ne soient pas les mêmes, car ni l'un ni l'autre n'a pu commettre une erreur si facile à éviter. Des recherches ultérieures pourront seules prononcer à ce sujet. Je rappellerai seulement que toutes les matières que nous avons analysées avaient été préparées en grand et par nous-mêmes.

Je reviens maintenant aux procédés analytiques en général, dont vous avez si bien établi les bases avec M. Thenard, et sur lesquels on a tant divagué depuis peu de temps.

Quand il s'agit d'une matière non azotée, c'est, il me semble, l'opération la plus simple qu'une analyse organique. Je n'ai rencontré qu'une seule difficulté, c'est celle que présentent l'indigo, la gomme, l'ulmine et quelques substances fort peu nombreuses. Elles se brûlent incomplètement quand le mélange n'est pas très-

intime, et qu'on ne chauffe pas plus fortement qu'à l'ordinaire. Un ou deux essais suffisent pour reconnaître cette classe de corps, et alors il faut, pour éviter toute erreur, faire un mélange très-intime, et porter le tube au rouge, après l'avoir garni d'une feuille de clinquant.

Les matières très-volatiles sont toujours faciles à analyser, en les enfermant dans une petite ampoule bouchée.

Il est aisé de s'assurer, en laissant l'ampoule sur la balance, qu'elle n'éprouve aucune perte pendant le temps nécessaire pour l'introduire dans le tube. Il faut toutefois prendre quelques précautions. Le tube étant prêt, on pèse l'ampoule, et on la fait glisser au fond du tube, la pointe tournée vers le fond. On y verse un peu d'oxide de cuivre. Par-dessus on met une couche de verre sec entremêlé d'un peu d'oxide de cuivre; enfin on ajoute une quantité convenable d'oxide de cuivre entremêlé de verre. Le verre m'a toujours paru indispensable pour régulariser la marche du gaz ou de la vapeur; quand on n'en met pas, la vapeur se fraie une route, et la combustion est alors toujours imparfaite. L'oxide de cuivre que je place autour de l'ampoule sert à brûler la portion de vapeur qui, à la fin de l'expérience, forme l'atmosphère de cette partie du tube.

Les matières peu volatiles s'analysent aussi très-bien par le moyen suivant. On prend un bout de tube fermé, dans lequel on pèse la matière qui doit en occuper le quart. On y verse un peu d'oxide de cuivre, et on l'introduit dans le grand tube. On ajoute ensuite de l'oxide de cuivre comme à l'ordinaire. L'oxide de cuivre du

petit tube sert à brûler le résidu qu'aurait pu laisser la distillation de la matière (1).

L'appareil que vous avez fait connaître conjointement avec M. Liebig ne laisse pas la moindre chance d'erreur dans la détermination du carbone. Il suffit d'observer les précautions usitées en général, pour toute mesure de gaz.

En ce qui concerne l'hydrogène, on connaît aujourd'hui plusieurs méthodes qui me paraissent toutes également susceptibles de fournir des résultats exacts. Mettons de côté les substances volatiles ; comme l'oxide de cuivre est séparé de l'ampoule ou du tube qui les contient par une couche de verre sec, rien n'empêche de se servir d'oxide de cuivre chaud, et par conséquent sec. Il n'y a donc jamais d'erreur sur ces sortes de matières.

Pour les matières fixes, l'eau hygrométrique de l'oxide de cuivre causerait de notables erreurs, mais on peut les éviter :

1°. *En déterminant sa quantité.* Pour cela, il suffit d'en chauffer une centaine de grammes dans un petit ballon jusqu'au rouge naissant. Quand le ballon en se refroidissant est parvenu vers 100°, on le met sous une cloche, à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfu-

---

(1) C'est par ce procédé que nous avions fait dans le temps l'analyse de l'huile douce du vin. Elle était très-exacte, mais par inadvertance on calcula le carbone, comme si le gaz eût été mesuré sec, tandis qu'il était saturé de vapeur. Nos analyses des sulfovinates ne présentent pas cette erreur.

rique, afin que l'oxide ne puisse absorber que de l'air sec. Enfin, quand il est froid, on le bouche et on le pèse.

2°. *En désoxidant le résidu de la combustion.* Dans ce procédé, on détermine la quantité d'hydrogène nécessaire pour réduire l'oxide employé; on détermine ensuite la quantité du même gaz que le résidu de la combustion peut absorber. C'est la méthode que MM. Henry et Plisson viennent d'appliquer à l'analyse des alcalis organiques, et en particulier à celle de la quinine dont ils donnent les calculs détaillés. Comment ces messieurs ne se sont-ils pas souvenus que cette méthode est longuement décrite, longuement discutée dans notre Mémoire sur les alcalis organiques, et que, pour en montrer une application, nous avions aussi choisi la quinine, dès l'année 1823?

Cette méthode est bonne; tous les chimistes le conçoivent.

3°. *En oxidant le résidu de la combustion.* J'avais essayé il y a long-temps pour cela le chlorate de potasse; mais il est facile de s'assurer que sa décomposition donne des quantités de gaz qui varient, à chaque essai, de quelques centimètres cubes. Il vaut mieux avoir recours à l'oxigène gazeux, et faire usage de deux gazomètres, comme l'a indiqué M. Sérullas. J'ai analysé beaucoup de substances par ce moyen, qui m'a toujours paru excellent.

C'est à son aide que je me suis assuré, par exemple, que l'acide benzoïque ne contient pas d'hydrogène en excès. C'est par ce même moyen que j'avais analysé

esprit pyro-acétique. Les résultats de M. Matteuci sur ces corps ne laissent rien à désirer (1).

4°. *En privant l'appareil de toute eau hygrométrique.* Il y a pour cela deux méthodes également sûres. La première est celle que vous avez indiquée ; elle consiste à faire le vide dans l'appareil monté, et à le mettre en communication avec une cloche qui renferme une capsule d'acide sulfurique. La seconde est celle que j'emploie moi-même. Elle consiste à chauffer le tube à 100°, et à y faire passer un courant d'acide carbonique ou d'air sec. En les comparant, on ne trouve pas de différence dans les résultats.

Toutes ces méthodes méritent une égale confiance, et c'est en cela que la chimie organique peut compter sur de rapides progrès ; car les chimistes, n'étant plus arrêtés par les difficultés l'analyse élémentaire, sa-

---

(1) Cette analyse de l'esprit pyro-acétique, celle de l'acide acétique, d'un grand nombre d'acétates, de la liqueur fumante de Cadet, de la liqueur des Hollandais, du produit de l'action du chlore sur l'acide acétique, et même de nouvelles analyses de l'éther acétique, qui confirment nos anciennes, ont été faites à l'occasion d'un travail comparatif entre l'acide acétique et l'acide sulfovinique, entre l'esprit pyro-acétique et le sulfate neutre d'hydrogène carboné, etc.

L'annonce de ce travail, fera voir à M. Robiquet que je suis loin de répudier les idées que j'ai émises. Je n'attendrai même pas qu'il soit terminé, pour montrer comment il se fait que l'isomérie qu'il leur oppose, ait été présentée dans mes cours comme une classe de phénomènes qui semble arriver tout exprès pour en offrir la confirmation.

chant d'ailleurs qu'ils peuvent se confier dans ses résultats, pourront se livrer à des recherches d'un ordre plus délicat, celles qui ont pour objet de démêler le mode d'union des élémens eux-mêmes. Leur nature et leur quantité étant connues, c'est à ce genre de notions qu'il convient de s'appliquer maintenant.

Les matières azotées présentent plus de difficulté. Le Mémoire de M. Liebig sera remarqué sous ce rapport, car il a nettement posé la question; mais un examen attentif de sa méthode montrera, peut-être, qu'il l'a résolue d'une manière qui laisse encore désirer. On va voir quels sont les procédés que j'emploie moi-même, et à l'aide desquels cette analyse peut se faire avec certitude.

Les chimistes qui se trouvent dans le cas d'analyser une matière azotée rencontreront toujours quelques difficultés; elles tiennent à des causes délicates que vous avez déjà signalées en partie.

Je persiste à indiquer la nécessité de recueillir la totalité du gaz, pour déterminer le rapport de l'azote à l'acide carbonique. J'ai remarqué trop souvent que sa composition peut varier, pour ne pas avoir, à ce sujet, une conviction complète. A l'époque déjà un peu ancienne où j'ai analysé l'indigo, je fus frappé de cette circonstance. Plus tard, je l'ai retrouvée dans des analyses du gluten et de diverses substances animales, comme la gélatine, la fibrine, etc. C'est un fait dont j'ignore la cause. L'imperfection du mélange et le partage inégal des produits qui se distillent à la première application du feu peuvent y contribuer pour beaucoup.

La formation des oxides d'azote a été souvent indiquée comme une entrave à ce genre d'analyse. Je l'évite

toujours par le moyen suivant : Je prends du cuivre provenant de la réduction de l'oxide de cuivre par l'hydrogène, et j'en mets vers le haut du tube, dans une longueur de 2 pouces. Cette partie du tube est toujours revêtue de clinquant, et je la maintiens au rouge sombre pendant toute la durée de l'opération. Le moyen le meilleur pour s'assurer qu'une analyse est bonne sous ce rapport, consiste à essayer l'eau condensée avec un papier de tournesol. Quand elle est acide, il faut rejeter les résultats.

En faisant cette épreuve, on observe souvent que l'eau est alcaline. Ce phénomène tient à la production de l'ammoniaque. Il est des substances pour lesquelles on n'en évite la formation qu'en mêlant l'oxide de cuivre avec de la tournure de cuivre grillée et couverte d'oxide. Les gaz se divisent alors à l'infini dans cette masse, et rien n'échappe à la combustion. C'est par le même moyen qu'on parvient à éviter la production du gaz oxide de carbone, ou celle du gaz hydrogène carboné. Il y a quelques années, dans une conversation où nous examinions les avantages et les inconvéniens du procédé d'analyse qui m'occupe, M. de Saussure m'assura qu'il avait vu souvent des quantités notables de ces gaz mêlées au gaz carbonique. Si j'avais eu besoin d'une confirmation à cet égard, je l'aurais trouvée dans l'analyse de la liqueur des Hollandais, que j'ai faite l'année dernière. Ce n'est qu'après dix ou douze essais infructueux que je pus arriver à une combustion parfaite.

Il est donc bien démontré pour moi que cette inégale combustibilité peut créer des causes d'erreur relativement aux matières azotées, en fournissant des gaz que

la potasse n'absorbe pas. On n'a rien à craindre de sem-
blable, quand on prend la précaution d'employer de
tournure de cuivre oxidée pour diviser l'oxide superp
au mélange, et que d'ailleurs on élève suffisamment
température. Je dis suffisamment, car, je le répète, po
certaines matières il faut chauffer jusqu'au point de
mollir le verre, qui alors doit être revêtu de clinquan
pour d'autres, une température plus basse suffit.

Les circonstances dans lesquelles on est assuré
transformer toute matière azotée en eau, acide carb
nique et azote, étant connues, il reste à examiner
méthodes par lesquelles on peut apprécier exactem
la quantité de chacune de ces matières.

Voici celle que j'emploie quand la quantité d'azote
telle que son volume soit égal au tiers ou au quart
l'acide carbonique.

La matière est mélangée d'oxide de cuivre comme
l'ordinaire. Par-dessus se trouve de l'oxide de cui
entremêlé de tournure de cuivre; par-dessus enfin
cuivre réduit par l'hydrogène. Je fais rendre les gaz d
votre appareil, et j'en apprécie le volume. J'exécute u
seconde opération semblable, mais en mettant un p
tube rempli de potasse poreuse dans le haut du tube
combustion, et quelques fragmens de la même mati
dans la cloche à gaz. L'excès de volume étant dû alo
l'azote seul, j'ai ainsi la quantité d'azote, et par dif
rence je trouve l'acide carbonique de l'opération p
cédente.

En général, quand il s'agit de mesurer l'azote se
je me sers d'une cloche plus étroite.

Cette méthode ne peut jamais donner un excès d'az

quand la combustion est bien faite; elle tend plutôt à donner moins d'azote qu'il n'y en a, à cause de la portion d'oxigène appartenant à l'air du tube qui se combine avec le cuivre métallique. Cette cause d'erreur est sans influence quand la matière est suffisamment riche en azote.

L'azote et le carbone étant connus, je dose l'hydrogène à l'état d'eau, en observant les précautions indiquées plus haut. On peut aussi réoxider le résidu, mais alors il faut modifier les dispositions indiquées. La matière doit être mêlée d'oxide de cuivre; par-dessus on met de l'oxide de cuivre et du verre, par-dessus enfin une quantité déterminée de cuivre réduit par l'hydrogène, et mêlé de porcelaine en poudre grossière. L'opération terminée, on réoxide le tout, et on tient compte de la quantité de cuivre employée.

Pour préparer le cuivre dont je me sers ici, je mélange de l'oxide de cuivre avec dix fois son poids de porcelaine en poudre. Je réduis cet oxide par l'hydrogène, et je le conserve dans un flacon à l'émeri. Comme il peut s'en oxider un peu par le contact de l'air, on détermine la quantité d'oxigène qu'il absorbe lui-même en le chauffant dans ce gaz, ou plus simplement en l'oxidant par l'acide nitrique et chauffant au rouge, pour décomposer le nitrate formé.

Quand il s'agit de substances peu azotées, comme les bases végétales, ces procédés pourraient être regardés comme insuffisans à l'égard de l'azote. Mais en réfléchissant que la portion d'oxigène absorbée est à peu près constante, on voit qu'il suffit d'augmenter la dose de matière jusqu'à ce qu'elle fournisse autant d'azote que l'on en

retire de l'une des substances qui peuvent s'analyser exactement par les moyens ordinaires. J'ai essayé plusieurs fois de fixer ces proportions, et voici la règle que j'ai adoptée. Dans une combustion opérée comme à l'ordinaire, il disparaît, terme moyen, un demi-centimètre cube d'oxigène, et j'admets que le maximum peut aller jusqu'à un centimètre cube. J'opère la décomposition sur une quantité de matière telle qu'il puisse en résulter trente centimètres cubes d'azote. L'erreur se trouve alors atténuée au point de donner des résultats que l'on peut regarder comme exacts, puisqu'elle varie de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{60}$ de la quantité totale d'azote.

Vous voyez, Monsieur, que c'est une simple modification apportée au jeu de votre appareil. Elle est de nature à le rendre applicable à tous les cas qui peuvent se présenter dans l'analyse des matières azotées. Les devoirs que j'ai à remplir m'ont empêché de terminer cet hiver des recherches sur quelques substances azotées qui ont nécessité l'emploi de ces dispositions. Mais j'en ferai connaître sous peu les résultats.

Si je ne me fais pas d'illusion sur le procédé de M. Liebig, le mien sera préféré par les chimistes. En effet, M. Liebig détermine le carbone sur une grande échelle, avec le plus grand soin, puis il dose ensemble l'acide carbonique et l'azote sur de petites quantités de matière. Les erreurs de mesure, les inexactitudes de l'expérience se portent toutes sur l'*azote*.

Dans le mien, l'azote est dosé seul sur une grande échelle; l'ensemble de l'acide carbonique et de l'azote se dose comme à l'ordinaire, et par suite les erreurs retombent toutes sur le *carbone*. Mais comme la quantité

de carbone est très-grande relativement à celle de l'azote, ces erreurs sont sans influence à son égard.

Quand il s'agit de vérifier si une matière est azotée ou non, je crois que l'on peut obtenir un résultat certain en faisant le vide dans le tube, comme vous l'avez indiqué, ou bien en le remplissant d'acide carbonique pur, ainsi que nous l'avons fait, M. Pelletier et moi.

Permettez-moi, Monsieur, de rappeler encore à l'attention des chimistes des procédés fort différens de ceux-ci, bien plus rarement applicables, mais d'un emploi fort utile comme moyens de contre-épreuve.

Quand une matière azotée peut s'unir à l'ammoniaque, il est évident que l'azote de la matière et celui de l'ammoniaque devront se trouver en rapport simple. L'analyse du composé servira donc à rectifier celle de la matière elle-même.

Quand une matière azotée est alcaline, il faut analyser son nitrate. Là encore, on doit trouver un rapport simple entre l'azote de la matière et celui de l'acide. C'est après avoir soumis à cette épreuve du nitrate de quinine et du nitrate de cinchonine que j'avais sous la main, que je me suis cru en droit de prendre la défense des analyses de ces bases, dans mon Mémoire sur l'oxamide. Par le fait, nous sommes d'accord avec M. Liebig sur leur composition.

Quand une matière azotée est neutre, ces moyens ne sont plus applicables; mais alors, comme je l'ai établi pour l'oxamide et l'urée, presque toujours l'azote s'en dégage tout entier sous l'influence de la potasse à l'état d'ammoniaque. Ce moyen est d'une précision parfaite,

soit que l'on mesure l'ammoniaque à l'état gazeux, soit qu'on le reçoive dans de l'eau saturée de chlore pour le ramener à l'état d'azote (1). Cette dernière méthode doit

---

(1) Mon Mémoire sur l'oxamide, où les réactions des alcalis et des acides sur les matières animales neutres sont clairement établies, a précédé de plusieurs mois la lecture du Mémoire de MM. Henri et Plisson sur l'asparagine. Je prends cette occasion de témoigner que j'ai vu avec peine ces Messieurs s'approprier des idées qui auraient dû difficilement se présenter à leur esprit, s'ils n'avaient pas pris mon Mémoire pour guide, car leurs analyses de l'asparagine et de l'acide aspartique ne s'accordent pas avec les conséquences générales qu'ils en tirent.

Les matières azotées soumises à l'action de l'eau, des bases fortes et des acides, peuvent se transformer en ammoniaque et en acides particuliers ; cette modification s'opère presque toujours avec le concours d'une certaine quantité d'eau qui se décompose. Tels sont, en résumé, les principes bien établis maintenant que je vais essayer de restituer à leurs véritables inventeurs.

1°. Le dégagement d'ammoniaque qui s'observe quand on traite les matières animales par la potasse, est un fait très-important, dont la première observation ne remonte pas si haut qu'on pourrait le croire, car e[illegible]t due à Fourcroy.

2°. La production des acides qui accompagne celle de l'ammoniaque, est un second fait non moins important ; elle a été aperçue et annoncée par MM. Gay-Lussac et Chevreul.

3°. La transformation des matières animales en ammoniaque et en sels ammoniacaux, sous la seule influence de

être mise en usage, quand on traite une substance qui ne peut pas être soumise à l'action de la potasse fondue, et qui exige l'emploi de la potasse dissoute ou très-hydratée.

---

l'eau, est certainement une observation fort curieuse; elle est due à M. D'Arcet, qui l'a constatée sur la gélatine, et qui en a tiré parti pour régler la marche de ses appareils.

4°. La formation des mêmes produits sous l'influence des acides est une découverte qui me semble entièrement due à M. Liebig, qui l'a parfaitement établie dans son Mémoire sur l'acide hyppurique.

5°. La décomposition de l'eau qui accompagne ces réactions est exactement prouvée dans mon Mémoire sur l'oxamide, et je crois que cette observation m'appartient sans contestation.

Enfin, quand j'ai indiqué l'analogie de ces réactions avec la saponification et la destruction des éthers par les alcalis, quand j'ai rapproché l'oxamide des matières animales, et désigné les substances qui devaient se comporter comme elles, j'ai suffisamment généralisé l'application de ces idées pour embrasser tous les cas particuliers.

Si j'ajoute que mon Mémoire sur l'oxamide a été lu le 31 mai 1830 à l'Académie, et celui de MM. Henri et Plisson le 23 août de la même année, on aura quelque peine à comprendre comment ces Messieurs citent à tout propos mes observations sur l'urée, comme une confirmation de celles qu'ils ont faites sur l'asparagine, sans parler de ce Mémoire sur l'oxamide qui leur a fourni la théorie qu'ils ont adoptée. Ils ne se sont pas aperçus, du reste, que leurs analyses cadrent si mal avec cette théorie que, si elles étaient exactes, il faudrait l'abandonner.

Mon but sera rempli, si j'ai démontré qu'au moyen de l'appareil que vous avez fait connaître conjointement avec M. Liebig, il n'est pas d'analyse organique qui ne puisse s'exécuter avec une précision parfaite dans la plupart des cas, et avec une précision plus que suffisante pour les autres. Je regarde cet appareil comme une acquisition tellement précieuse pour la science que je ne verrais qu'avec regret les chimistes s'arrêter à d'autres dispositions, avant d'avoir épuisé les ressources qu'il peut leur offrir.

Je ne crains pas d'avancer, et je suis sûr que vous partagez cette opinion que, dans l'état présent des choses, l'analyse d'une substance organique est plus facile et plus sûre que l'analyse d'une argile. C'est cette conviction qu'il importe de faire passer dans l'esprit des chimistes qui se sont accoutumés à regarder les variations, assurément fort grandes, que présentent les analyses publiées par divers expérimentateurs, comme une preuve que les méthodes sont vicieuses, ou que leur application est difficile.

Ces variations prennent leur source dans l'impureté des matières elles-mêmes, pour la plupart des cas. Elles disparaîtront à mesure que les vrais principes de la théorie atomique seront mieux appréciés, et qu'on en saura plus généralement faire une application sage et discrète à l'étude des composés organiques. A cet égard, les Mémoires de M. Liebig offrent aux jeunes chimistes des modèles qui fructifieront.

J'espère que M. Liebig demeurera convaincu que les observations qui précèdent n'ont nullement pour objet d'élever entre nous aucune discussion quelconque. Son

talent et son caractère m'inspirent une amitié trop vive pour que nos légers débats puissent l'atteindre.

J'ai l'honneur, etc.

BULLETIN *des séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du 2 mai 1831.

M. Filhol adresse un instrument de son invention propre à injecter les grands canaux et réservoirs tapissés par les membranes muqueuses ou à extraire les gaz et les liquides qui y sont contenus. Il désire que cet instrument puisse concourir à l'un des prix Montyon.

Une Lettre de M. Deschanel-Brunel sur la quadrature du cercle ne donne lieu, suivant l'usage, à aucune délibération.

M. Leymerye envoie la fin de son Analyse des écrits des médecins russes sur le *cholera-morbus*.

M. Desruelles adresse l'Histoire d'une *Spina bifida* d'un très-gros volume, et rappelle en même temps ses Mémoires sur les traitemens des maladies vénériennes sans mercure, qui concourent pour le prix Montyon.

M. Civiale réclame contre le Rapport qui a été fait à la séance dernière sur les opérations de cystotomie et de lithotritie.

M. Larrey, Rapporteur, déclare que les pièces sur lesquelles il est fondé sont déposées avec le Rapport lui-même au secrétariat.

MM. Dupuytren et Magendie rendent un compte défavorable du procédé proposé par M. de Gramont contre les brûlures.

M. Jules Guérin communique une Lettre de MM. Brière de Boismont et Le Gallois sur l'état sanitaire de l'armée polonaise. Cette Lettre est renvoyée à la Commission du choléra.

M. Geoffroy Saint-Hilaire donne verbalement des détails sur les ossemens fossiles déterrés aux environs de Caen, qu'il a examinés lors du voyage qu'il vient de faire dans cette ville. Il fait voir les écailles qui garnissaient le ventre d'un Téléosaurus.

MM. de Prony, Navier et Girard font un Rapport très-favorable sur un Mémoire de MM. Poncelet et Lesbros concernant les expériences qu'ils ont faites à Metz pour la recherche du coefficient de contraction de la veine fluide.

M. Becquerel lit un Mémoire que nous avons déjà publié, sur le carbonate de chaux cristallisé et l'action simultanée des matières sucrées et mucilagineuses sur quelques oxides métalliques par l'intermédiaire des alcalis et des terres.

Séance du 9 *mai* 1831.

M. Boulanger adresse un exposé succinct des principes d'une nouvelle sténographie.

On lit une Lettre de M. de Grégory sur les transports des cloches de Crescentin.

M. Lassis demande à entretenir l'Académie des nombreux documens qu'il a recueillis sur les épidémies.

On lit une Lettre de M. Beltrami sur un lézard à deux têtes.

Il est donné lecture d'une Lettre de M. Dutrochet sur la stérilité des Hybrides.

M. Guiastrennec adresse une Lettre sur un nouveau système de signes alphabétiques.

M. Chauvin fait part d'une nouvelle expérience hydraulique.

M. Gmelin annonce la mort de M. Bohnenberger de Tubingue, correspondant de la section d'astronomie.

M. Andremas, régent de mathématiques à Bastia, demande avec instance qu'on fasse un rapport sur l'ouvrage qu'il a présenté. Les commissaires sont invités à hâter leur travail.

Le secrétaire communique les Extraits de deux lettres écrites de l'Hymalaya à M. Élie de Beaumont par M. Jacquemont.

M. Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire intitulé : *Excursion géologique à Caen ; nombre et importance des ossemens fossiles qui y ont été observés:* La zoologie et la géologie sont également intéressées dans les études dont ces ossemens ont été l'objet.

L'Académie procède au scrutin pour la nomination des commissaires qui doivent participer à l'examen des pièces de concours de MM. les élèves des ponts et chaussées. MM. Girard, Dupin et Poinsot obtiennent la majorité des suffrages.

Le Président invite les membres des diverses commissions de prix à vouloir bien présenter dans une des prochaines séances les résultats des travaux auxquels elles ont dû se livrer.

La Commission des encres indélébiles annonce qu'elle fera son rapport lundi prochain.

M. Cuvier lit un Rapport favorable sur les collections rassemblées au Cap et aux Indes-Orientales par M. Lamare-Picquot.

M. de Blainville continue la lecture du Mémoire de M. Colard de Martigny sur la chaleur du sang.

Séance du 16 *mai* 1831.

M. Tanchou réclame contre l'assertion émise par M. Le Roy que ses instrumens lithotriteurs n'ont pas été appliqués sur le vivant.

M. Mazuyer réclame contre le silence des commissaires chargés de l'examen de son Mémoire sur l'emploi en médecine des préparations de soude et de potasse et sur les lois de l'économie animale placée sous l'influence de ces agens.

M. Magendie déclare qu'il a déjà commencé avec M. Sérullas des essais et des expériences sur ce sujet; mais que ce n'est pas une matière sur laquelle il soit possible de prendre en peu de temps une opinion décisive.

M. Azaïs annonce qu'il va ouvrir dans son jardin son cours d'explication universelle. Il donne une idée sommaire de ses idées.

M. Cazenave adresse, pour être déposé au secrétariat et pour prendre date, un paquet cacheté contenant un moyen curatif indiqué et employé pour la première fois contre les vaginites chroniques, vulgairement leucorrhées. Ce dépôt est accepté.

Le ministre des travaux publics demande l'avis de l'Académie sur un Mémoire de M. Andras, mathématicien, sur un instrument qu'il croit propre à la défense des côtes.

M. Lechevalier réclame un rapport sur le Mémoire relatif à l'écoulement des fluides qu'il a présenté depuis plus de deux ans. M. Ampère, l'un des commissaires, se trouvant en voyage, est remplacé par M. Girard.

La Société industrielle de Mulhouse demande à entrer en relation avec l'Académie et à recevoir les écrits que

l'Académie publie. Cette demande est accueillie. Il sera de plus écrit à la Société qu'elle peut concourir comme société au prix de statistique.

M. Magendie fait un Rapport verbal sur l'ouvrage de M. Legrand d'Amiens, intitulé : *De l'or, de son emploi dans le traitement de la syphilis.*

MM. Duméril et Cuvier font un Rapport avantageux sur un Mémoire de M. Duvernoy, relatif aux moyens que fournit l'anatomie pour distinguer les serpens venimeux de ceux qui ne le sont pas.

La Commission chargée d'examiner les moyens de prévenir les faux en écriture, interpellée de nouveau par le président, promet de faire définitivement son rapport lundi prochain.

On renvoie à la Commission du choléra-morbus une nouvelle Lettre du docteur Leymerye, où il annonce que cette épidémie lui paraît résulter de la décalorisation soudaine de la peau et des parties sous-jacentes qu'entraîne la suspension de la circulation capillaire à la périphérie et le reflux du sang dans les cavités splanchniques, d'où il conclut que les bains de vapeurs, si utilement employés par les Russes, sont en effet le moyen curatif le mieux indiqué.

M. Bennati demande que l'Académie veuille bien faire constater le cas de guérison qu'il a récemment obtenu sur les maladies de l'organe de la voix, et de faire visiter les malades qu'il a actuellement en traitement.

M. Leroy d'Étiolles lit un Mémoire sur la lithotritie.

M. Bennati lit un Mémoire sur le célèbre violoniste Paganini.

M. Lassis rappelle à l'Académie le jugement qui a

déjà été porté sur ses travaux par une Commission de l'Académie, et présente des pièces sur une épidémie qui a eu lieu à Josephstadt en Bohême, et qui cessa lorsque l'on mit ses vues en pratique; d'autres pièces sur une épidémie analogue qui régnait à Bautzen; d'autres encore sur des maladies qui ont eu lieu dans l'hôpital militaire de Nemours dont il était le médecin en chef; d'autres, enfin, qu'il a rapportées de Barcelone, et nommément l'ouvrage dans lequel il a publié ses observations sur la maladie dont cette ville fut le théâtre. Il demande qu'il en soit fait un rapport.

Séance du 23 *mai* 1831.

M. Baudeloque neveu annonce qu'il a pratiqué, lundi 16, à l'hôpital Saint-Louis, le broiement de la tête d'un enfant mort, l'impossibilité de l'accouchement ayant été préalablement constatée par M. Gerdy.

M. Hygonnet demande que l'Académie fasse examiner les fours à coak dont il se sert pour chauffer la chaudière d'une machine à vapeur.

M. Dutrochet adresse quelques Remarques sur le défaut de symétrie des organes intérieurs des animaux.

M. Deleschamps dépose un paquet cacheté sur la découverte de l'ilicine, ou principe fébrifuge du houx. (*Ilex aquifolium.*)

M. de Blonde Lauwereyns sollicite le rapport qu'on lui a fait espérer sur un Traité d'arithmétique.

M. Azaïs désirerait qu'on nommât des commissaires qui seraient chargés de suivre le cours qu'il a ouvert dans son jardin. Cette demande étant contraire aux usages de l'Académie, n'a pas de suite.

M. Lassis adresse le Catalogue raisonné des pièces

qu'il a présentées à l'Académie des Sciences les 16 et 23 mai 1831.

M. Auguste Wetzel annonce qu'il a découvert un nouveau moteur.

On lit une lettre de M. Le Roy, destinée à réfuter celle que M. Tanchou avait présentée dans la précédente séance sur les instrumens de lithotritie.

M. Lamare-Picquot envoie deux Mémoires : l'un sur le *Bombyx Paphya*; l'autre sur une chasse de rhinocéros.

MM. Serres et Larrey sont priés, à la demande de M. Leymerie, d'aller examiner un enfant hydrocéphale nouveau né, dont l'état s'est amélioré d'une manière étonnante, à la suite de ce que M. Leymerye appelle un *cholera sanus*.

M. Chevallier adresse des échantillons de toile vernie dont il a ôté l'odeur en les exposant, pendant dix à douze heures, dans une chambre fermée remplie de chlore gazeux.

M. Fabre présente la tête d'un fœtus monopse.

M. de Humboldt commence la lecture d'un Mémoire sur les causes physiques des inflexions des lignes isothermes.

M. Sérullas lit un Mémoire intitulé : Transformation du chlorate de potasse en oxi-chlorate de cette base (perchlorate), par l'action de la chaleur. Nouveau moyen d'obtenir l'acide oxichlorique.

M. Combette lit un Mémoire sur une jeune fille morte dans sa onzième année, et chez laquelle il y avait absence complète du cervelet.

Séance du 30 mai 1831.

L'Académie reçoit un Mémoire de M. Milne Edwards sur l'organisation et la classification naturelle des crustacés décapodes.

M. Dutrochet se présente pour la place vacante dans la Section de botanique, par le décès de M. Dupetit-Thouars. Sa lettre est renvoyée à la Section de botanique.

M. Leymerie adresse des observations sur la maladie de Barcelone en contradiction avec celles de M. Lassis.

M. Lecoat de Kervegaen envoie un Mémoire sur un télégraphe de nuit.

M. Darcet, au nom de la Commission chargée d'examiner les moyens préparés pour prévenir les faux, commence la lecture du Rapport que la Commission a préparé sur ce sujet.

M. Séguier lit un Mémoire sur les appareils à vapeur.

Note *sur l'Emploi alimentaire de la Gélatine.*

L'Académie des Sciences ayant chargé une commission d'examiner le Mémoire qui lui a été présenté par M. Donné, et dans lequel des doutes se trouvent élevés sur la qualité nutritive de la gélatine, il paraîtrait convenable de laisser la question pendante jusqu'au moment où le rapport de la commission viendra la résoudre d'une manière définitive; mais l'insertion de l'article qui fait suite à la Lettre de M. Roulin, dans le dernier numéro des Annales de Chimie et de Physique (1), nous fait

---

(1) Voyez tome XLVII, page 86.

sentir la nécessité de rappeler ici quelques faits relatifs à l'emploi alimentaire de la gélatine, afin de détruire l'influence fâcheuse que pourraient avoir sur l'opinion publique quelques-unes des considérations qui se trouvent annoncées dans l'article dont il s'agit.

Les premiers travaux de M. D'Arcet sur l'extraction de la gélatine des os et sur son application dans le régime alimentaire des hôpitaux et des pauvres remontent à l'année 1812. Non-seulement aucune objection n'avait été faite aux différens mémoires que M. D'Arcet avait publiés sur ce sujet, mais plus de deux millions de rations de gélatine avaient été consommées comme aliment, et l'emploi en grand de la gélatine dans divers établissemens, surtout à l'Hôtel-Dieu et à l'hôpital Saint-Louis, avait même donné lieu à un grand nombre de rapports favorables qui semblaient mettre la question hors de doute : tel était l'état des choses au 6 juin 1831, époque à laquelle M. Donné publia le mémoire dont nous avons parlé.

Les rapports que nous venons de citer ont répondu d'avance aux objections qui pourraient naître des considérations présentées à la suite de la lettre de M. Roulin. La publication des pièces suivantes, dont la date est plus récente, suffirait d'ailleurs pour empêcher que de nouvelles préventions ne s'élevassent et ne vinssent compliquer la question.

On avait dit qu'à l'Hôtel-Dieu la dissolution gélatineuse fournie par l'appareil se trouvait souvent altérée au moment où l'on avait à l'employer. M. D'Arcet a désiré savoir ce qui se passait à cet égard à l'hôpital Saint-Louis. Voici les deux Lettres qui lui ont été adressées à ce sujet.

Monsieur,

Pour répondre à la lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'écrire le 18 de ce mois, je m'empresse de vous adresser le rapport de l'agent de surveillance de l'hôpital Saint-Louis.

Vous y verrez que l'on obtient toujours de bons résultats dans cet établissement, et que l'appareil continue à fonctionner d'une manière fort utile et sans aucun embarras.

Agréez, etc.

L'Administrateur des hôpitaux,

Signé : JOURDAN.

Paris, 21 août 1831.

Monsieur l'Administrateur,

Ainsi que j'ai eu l'honneur de vous l'exprimer plusieurs fois, la dissolution gélatineuse d'os a produit une amélioration sensible dans le régime alimentaire de l'hôpital Saint-Louis (1).

Les malades et gens de service se trouvent bien de la soupe faite avec cette dissolution; ils n'éprouvent aucun dégoût à en faire usage, et n'ont jamais fait de plaintes qu'au sujet du plus ou moins de sel qu'elle contenait, circonstance commune partout, et qui concerne la cuisine, sans élever aucun motif contre la gélatine.

L'appareil de notre établissement fonctionne toujours bien. Tous les jours, vers six heures de l'après-midi, on porte à la cuisine 400 litres environ de dissolution

---

(1) L'appareil de l'hôpital Saint-Louis, mis en activité le 9 octobre 1829, a fonctionné *parfaitement* et *sans interruption* depuis cette époque. Il a fourni, en 692 jours de travail, 622,800 rations de dissolution de gélatine.

gélatineuse, dont partie est employée à 3 heures de la nuit pour faire la soupe du matin, et partie sert un peu plus tard pour la grande marmite du dîner des malades, à 4 heures.

Il est sans exemple, à l'hôpital Saint-Louis, que la gélatine, employée dans les 24 heures, se soit altérée et que l'on ait été obligé de la jeter ou de perdre la soupe. Une seule fois, je crois, on en avait conservé pendant trois jours (1), dans le temps des grandes chaleurs, sans prendre les précautions convenables, et elle a été gâtée. Mais depuis plus d'un an, à ma connaissance, cet accident ne s'est point renouvelé.

Notre dissolution est *assez claire*, et l'on ne remarque point à la surface du vase qui la contient cette sorte d'écume blanche dont on se plaint ailleurs. Peut-être cela tient-il à la manière d'opérer, mais je déclare un fait sans chercher à en découvrir la cause.

Il est possible que cette opinion ne soit pas tout-à-fait conforme à celle qui existe dans d'autres établissemens; cependant, l'honneur me fait une loi de dire nettement ce que je pense sur des résultats qui passent chaque jour sous mes yeux.

J'ai l'honneur d'être, etc.

Signé : DE BLAINVILLE.

Paris, 20 août 1831.

Nous laissons au lecteur le soin de comparer les faits signalés dans la dernière de ces lettres avec les objections auxquelles nous répondons, et à tirer de cette comparaison les conséquences qui paraissent en découler.

---

(1) Les 27, 28, 29 juillet 1830, jours où l'on se battait dans Paris.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	747,21	+12,7	88	747,98	+13,2	88	749,30	+14,0	80	752,10	+14,2	76	+14,2	+12,7	Pluie.	N. E. fort.
2	755,70	+16,0	60	755,94	+18,0	58	756,17	+19,0	50	757,28	+14,0	52	+19,0	+10,0	Nuages.	N.
3	758,56	+16,5	65	758,30	+19,5	48	757,90	+19,9	40	758,[illegible]0	+15,0	68	+20,5	+ 9,2	Nuageux.	N.
4	759,37	+17,6	58	758,94	+21,0	50	758,70	+20,3	50	760,97	+13,8	55	+21,0	+10,8	Couvert.	N. O.
5	760,52	+20,1	55	759,88	+21,5	50	759,36	+21,0	44	758,17	+15,7	61	+21,7	+10,0	Vaporeux.	O.
6	755,27	+16,3	70	755,43	+11,5	80	755,36	+13,5	62	756,02	+11,0	68	+18,3	+11,0	Pluie.	O.
7	756,34	+14,2	60	755,80	+16,7	50	755,20	+16,0	48	755,08	+11,5	54	+16,7	+ 8,2	Eclaircies.	N.
8	754,20	+16,8	58	754,04	+19,0	50	753,68	+1[illegible],0	50	754,00	+13,3	60	+19,1	+ 7,5	Très-nuageux	O.
9	755,02	+18,7	58	755,03	+19,6	47	754,34	+20,5	40	753,74	+16,0	60	+20,5	+ 9,7	Très-nuageux.	O. S. O.
10	753,43	+17,5	68	753,[illegible]8	+18,8	58	753,40	+21,0	51	754,40	+14,8	66	+21,0	+14,8	Quelq. pet. éclairc.	O. S. O.
11	752,88	+17,6	80	753,32	+21,2	62	754,00	+22,5	58	755,14	+17,5	63	+22,5	+14,0	Couvert	O. S. O.
12	755,52	+21,0	64	755,57	+23,5	60	755,60	+23,8	60	755,90	+18,3	70	+24,0	+15,0	Quelq. pet. éclairc.	O.
13	755,65	+21,2	60	756,73	+21,7	60	756,83	+18,5	70	759,60	+15,0	80	+21,7	+15,0	Pluie.	O. fort.
14	762,33	+19,0	61	761,50	+20,8	58	760,[illegible]6	+20,8	52	758,71	+17,5	57	+20,8	+10,8	Nuageux.	O.
15	755,26	+24,6	52	754,64	+26,2	50	753,48	+26,2	50	752,97	+21,2	55	+27,0	+12,0	Eclaircies.	S.
16	754,17	+21,5	63	754,38	+20,5	60	752,57	+23,3	52	754,60	+15,3	80	+23,3	+15,3	Nuageux.	S.
17	758,40	+19,0	60	759,13	+21,7	51	759,20	+21,7	50	760,24	+18,2	60	+22,5	+12,7	Eclaircies.	S. O.
18	761,10	+22,0	65	760,70	+24,8	60	759,40	+24,3	60	758,12	+20,0	65	+25,0	+14,3	Très-nuageux	S.
19	756,20	+24,0	54	756,50	+27,2	54	756,86	+25,5	50	758,62	+17,5	85	+27,2	+15,0	Quelq. pet. éclairc.	O. S. O.
20	761,20	+18,4	65	761,25	+21,0	52	761,04	+21,5	50	761,85	+17,3	56	+21,5	+14,8	Nuages.	N.
21	761,54	+22,0	50	760,97	+23,0	48	760,14	+24,0	45	760,50	+20,7	50	+24,0	+11,7	Quelq. pet. nuages.	N. E.
22	760,80	+23,5	51	760,70	+24,8	50	760,20	+25,0	48	760,30	+20,8	55	+25,0	+14,0	Serein.	N. E.
23	760,33	+23,5	58	760,10	+24,6	58	759,33	+25,5	51	759,52	+21,7	60	+25,5	+15,7	Quelques nuages.	N.
24	756,92	+22,8	52	758,85	+27,8	52	754,04	+20,6	50	754,83	+15,5	65	+23,0	+15,5	Nuageux.	O
25	754,00	+18,7	62	753,44	+18,5	60	752,64	+17,5	60	751,83	+13,7	76	+18,7	+11,2	Couvert.	O.
26	746,90	+18,0	78	747,66	+13,8	78	747,63	+17,3	68	750,70	+13,8	76	+18,0	+12,5	Pluie	O.
27	755,38	+19,0	64	755,65	+21,7	55	755,10	+22,2	52	753,88	+16,5	62	+22,2	+12,2	Nuageux.	O.
28	751,48	+18,0	68	753,78	+19,3	65	754,20	+18,8	64	756,36	+15,6	76	+19,3	+12,0	Très-nuageux.	O. fort.
29	755,98	+19,2	66	756,06	+17,0	68	755,63	+18,7	62	756,80	+13,5	74	+19,2	+13,5	Couvert.	N. O.
30	756,35	+16,3	70	756,77	+18,0	66	756,82	+18,0	66	757,83	+15,0	70	+18,0	+13,3	Couvert.	O. N. O. fort.
1	755,56	+16,6	64	755,51	+17,9	58	755,35	+18,4	52	756,18	+13,9	62	+19,2	+10,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	757,27	+20,8	62	757,35	+22,9	57	756,97	+22,8	55	757,58	+17,8	69	+23,5	+13,9	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 4,255
3	756,13	+20,1	62	756,40	+20,4	60	755,66	+20,8	57	756,26	+16,7	66	+21,3	+13,2	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 3,580
	756,33	+19,2	63	756,42	+20,4	58	755,99	+20,7	55	756,67	+16,1	66	+21,3	+12,5	Moyennes du mois,	+16,9.

SUR *la Composition de l'Huile de térébenthine et de quelques produits qui en résultent;*

PAR M. LE Dr OPPERMANN, de Strasbourg.

De toutes les huiles volatiles celle de térébenthine a peut-être été soumise au plus grand nombre d'expériences. MM. Houton Labillardière et de Saussure ont déterminé sa composition et les résultats de leurs analyses s'accordent au point qu'elles sembleraient n'admettre aucun doute. Ces chimistes ont trouvé que l'huile de térébenthine était composée de :

	M. de Saussure.	M. Hout. Labillard.
Carbone	87,788	87,6
Hydrogène	11,646	12,3
Azote	0,566	»
	100,000	99,9

Sa composition serait donc identique avec celle du pétrole dont M. de Saussure a fait l'analyse. D'après lui cette substance serait formée de :

Carbone	87,8
Hydrogène	12,2
	100,0

M. R. Hermann à Moscou a publié récemment une analyse de l'huile de térébenthine (Annales de Chimie et de Physique de Poggendorf, XVIII, 368), qui, relativement à la quantité de carbone, ne diffère que peu de celles

qui viennent d'être citées; tandis que la composition du pétrole de Perse diffère assez de celles qu'en a publiées M. de Saussure.

Je paraîtrai sans doute téméraire de vouloir révoquer en doute des analyses faites par des chimistes aussi distingués et dont les résultats s'accordent aussi bien. Néanmoins une particularité qui sans doute est connue, mais à laquelle on fit peut-être trop peu d'attention, pourrait justifier cette entreprise. On sait que le potassium s'oxide dans l'huile de térébenthine en dégageant des bulles de gaz.

Cette circonstance m'engagea à entreprendre des expériences relativement à l'huile de térébenthine, et si j'ai été assez heureux d'obtenir des résultats satisfaisans, je crois devoir en exprimer ici toute ma reconnaissance à M. le professeur *Liebig* qui a bien voulu me diriger et me seconder dans un travail qui me présentait d'assez grandes difficultés.

L'huile de térébenthine dont je me suis servi avait été distillée sur du chlorure de calcium, car on pouvait présumer que l'oxidation du potassium dans l'huile provenait de l'eau mêlée accidentellement à cette dernière. Après la distillation il restait dans la cornue un liquide brun, résineux et plus épais que l'huile.

L'action de l'huile rectifiée resta cependant toujours la même sur le potassium. Il y perdit son éclat métallique en se couvrant d'une enveloppe résineuse et en dégageant des bulles de gaz. M. R. Hermann présumait aussi que cette huile devait contenir une certaine quantité d'oxygène, à cause de la différence entre les poids spécifiques de l'huile de citron et de l'huile de térébenthine; mais

les expériences qu'il a faites à ce sujet ne s'accordent nullement avec cette supposition.

Il serait peut-être permis de jeter quelques doutes sur l'exactitude des faits qui ont servi de base à ses expériences. M. R. Hermann admet comme prouvé que les huiles de térébenthine et de citron ne contiennent point d'oxygène, et c'est d'après cela qu'il a combiné sa manière d'opérer. Qu'il me soit permis de la rapporter ici en peu de mots. Une petite cornue adaptée à un tube rempli d'oxide de cuivre bien sec, contenait l'huile qui devait être analysée ; ce tube communiquait avec la cuve à mercure et avait été pesé exactement avant l'opération avec son contenu. La perte en poids devait déterminer la quantité d'oxygène employée.

Ce n'est donc qu'indirectement que M. Hermann avait calculé la quantité d'huile brûlée par l'oxide de cuivre et celle de l'hydrogène par l'acide carbonique obtenu et par la diminution du poids du tube, car ni l'huile employée ni l'eau obtenue n'avaient été déterminées. Aujourd'hui qu'on a fait de si grands progrès dans l'analyse des corps organiques on jugera ce procédé moins avantageux que d'autres qui sont en usage. Il était possible qu'une très-grande quantité d'huile brûlée par l'oxide de cuivre eût pu faire disparaître les fautes qui devaient provenir de ce qu'après l'opération le tube n'était plus rempli d'air atmosphérique, mais de gaz acide carbonique de moitié plus pesant que le premier, car la perte en poids en devenait nécessairement moins grande. Mais toute la quantité d'huile n'excédait pas un demi-grain ou 0,032 grammes. En supposant donc que le volume de l'acide carbonique qui remplissait le tube après la com-

bustion n'ait été que d'un pouce cube, la différence entre les poids spécifiques de l'air et du gaz acide carbonique devait diminuer la perte d'un demi-grain; la perte en oxygène en était donc moindre et la quantité d'hydrogène devait suivre le même rapport.

L'analyse de M. Hermann s'accorde néanmoins beaucoup avec celle de MM. Houton Labillardière et de Saussure.

On s'est servi, comme on l'a dit plus haut, de l'huile de térébenthine du commerce pour en faire l'analyse: elle avait été rectifiée sur du chlorure de calcium. On employa à cet effet le nouvel appareil de M. le professeur *Liebig*, moyennant lequel on peut analyser une substance en quantité beaucoup plus grande qu'avec l'ancien. Les tubes de verre avaient presque toujours un demi-pouce de largeur sur 18 à 20 pouces de longueur; on renferma l'huile dans de très-petites ampoules de verre munies de tiges très-longues et déliées qu'on plaçait de manière que l'extrémité ouverte se trouvait tournée du côté où le tube avait été fermé et à la distance de 1 à 2 pouces l'une de l'autre. Je relève cette petite circonstance parce que j'avais remarqué que de cette manière il n'y avait jamais décomposition subite ni explosion, comme cela avait lieu quand les tiges étaient tournées du côté ouvert du tube; l'huile au contraire se répandait sous forme de vapeurs dans l'oxide de cuivre et la combustion s'opérait lentement; il ne se formait point de vapeurs blanches.

On essaya une fois de mêler l'huile avec l'oxide de cuivre en l'introduisant dans le tube de verre par gouttes, moyennant une pipette pesée d'avance; on obtint des deux manières des résultats satisfaisans.

Un autre essai consistait à renfermer l'huile dans une petite cornue, que l'on pesait avant et après l'opération, et que l'on avait adaptée hermétiquement au tube de verre; on porte l'oxide de cuivre au rouge, on chauffe la cornue pour faire passer les vapeurs d'huile sur l'oxide; cependant je trouvai que cette méthode avait quelques inconvéniens assez graves pour ne plus l'employer. Le plus grand était celui que les vapeurs d'huile en passant sur l'oxide de cuivre porté au rouge et en partie déjà réduit étaient décomposées de manière qu'une partie de charbon se déposait et échappait à la combustion. Il est nécessaire aussi que le col de la petite cornue soit assez long pour qu'il se trouve encore de l'oxide de cuivre derrière l'ouverture. Si on négligeait cette précaution, les vapeurs se condenseraient et ne se décomposeraient qu'imparfaitement.

Les analyses qui ont le mieux réussi avec l'appareil de MM. *Gay-Lussac* et *Liebig* sont les suivantes :

On renferma grammes : 0,045 d'huile de térébenthine rectifiée dans un de ces petits ballons ou récipiens dont on a parlé plus haut. On obtint par combustion avec de l'oxide de cuivre 76 cc. d'acide carbonique à la température de 24°,5 cent. et à une pression de 27′9″ b. En réduisant ce volume à 0° cent. et à 28′ b. on aura 68,982 cc. d'acide carbonique ou bien :

Carbone 83,9828

pour cent parties d'huile.

Gram. : 0,051 d'huile traités de la même manière donnèrent à la temp. de 24° cent. et 27′ 9″ b., 85 cc. d'acide carbonique; réduisant ce volume à 0° centig. et

28′ b., on aura 77,24 cc. d'acide qui contiennent : cai bone 0,042415. Cent parties d'huile en contiendraient

Carbone 83,1677

Pour déterminer la quantité d'hydrogène on brû gr. 0,098 d'huile qui donnèrent 0,094 eau, ou bien e 100 parties :

Hydrogène 10,65653

L'huile de térébenthine serait donc composée d'apr ces deux analyses de :

1°.	Carbone	83,1677	2°.	83,9828
	Hydrog.	10,6565		10,6565
	Oxygène	6,1758		5,3607
		100,0000		100,0000

En calculant sa composition par volumes d'après l seconde analyse on trouverait :

21 vol. de carbone.
31 vol. d'hydrogène.
1 vol. d'oxygène.

D'après la nouvelle méthode de M. le professeur Lie big on brûla gr. 0,320 d'huile avec de l'oxide de cuivre La quantité d'acide carbonique obtenue par absorptio dans la potasse caustique était de gr. 0,979. L'eau ob tenue pesait gr. 0,338. En calculant sa composition su cent parties on trouverait :

Carbone	84,5928
Hydrogène	11,7349
Oxygène	3,6728
	100,0000

Ét on aurait par volumes :

30 vol. de carbone.
51 vol. d'hydrogène.
1 vol. d'oxygène.

En comparant cette dernière analyse à celles de MM. Houton Labillardière et de Saussure, on trouvera une différence de 3,1.... p. c. de carbone, tandis que la quantité d'hydrogène diffère peu. M. Ure, qui seul y reconnut la présence de l'oxygène, l'a fixé à 7,87 p. c.

Camphre artificiel.

On obtient le camphre artificiel, comme on sait, en faisant passer un courant de gaz hydrochlorique dans de l'huile de térébenthine. Il paraîtra peut-être superflu de parler au long de la manière de le produire, de le purifier et de le décomposer ; tous ces détails sont suffisamment connus.

Le camphre dont je me suis servi pour l'analyse avait été obtenu de la manière suivante : on dirigea un courant de gaz acide hydrochlorique bien sec dans de l'huile de térébenthine rectifiée et renfermée dans un tube de verre de 2 pieds de long et 1 pouce et demi de large, incliné dans un angle de 45°. On fit passer le gaz sur du chlorure de calcium pour qu'il fût aussi sec que possible.

L'absorption était très-rapide, l'huile s'échauffa pendant l'opération et se troubla peu à peu en déposant sur les parois intérieures du tube de verre des gouttes d'un liquide brun qui ne tardèrent pas à tomber au fond. En continuant le dégagement de gaz pendant quelques heures on voit l'huile se transformer en masse épaisse cristalline sans transparence; en refroidissant continuellement le tube on obtient du camphre en moins de temps.

On pressa cette masse entre du papier joseph pour en extraire l'huile mêlée au camphre; on répéta cela aussi souvent que le papier se trouvait imbibé d'huile. De cette manière on obtient du camphre assez blanc, très fragile, se laissant broyer entre les doigts; on le fit sublimer en le plaçant dans une capsule de porcelaine avec un peu de chlorure de calcium et de craie pulvérisée sur un bain-marie dont la température n'excédait pas 40° centig. La sublimation s'opère assez lentement; on pourrait l'accélérer par un degré de chaleur plus élevé, mais les cristaux ne seraient ni assez beaux ni assez purs, car on risquerait de le décomposer et d'obtenir un camphre mêlé d'acide hydrochlorique. Ce camphre artificiel est mou comme de la cire, il se laisse pétrir entre les doigts à la température de 20°, mais il est très-fragile à la température de 10°. Il forme de beaux cristaux déliés, assez larges et brillans. L'odeur en est moins forte que celle du camphre ordinaire; le goût en est faible, mais aromatique; il jette en brûlant une lumière très-vive; la flamme en est verte aux bords.

La dissolution du camphre artificiel dans de l'esprit de vin n'est pas troublée par le nitrate d'argent. Les alcalis cependant le décomposent en lui enlevant l'acide

hydrochlorique. L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque point, mais le même acide concentré le dissout. On le décompose aussi en le distillant 6 à 8 fois avec de la chaux hydratée, après l'avoir dissous dans l'esprit de vin. Le liquide alcoolique qu'on obtient donne par précipitation par l'eau une substance dont on parlera plus tard. La chaux hydratée avait été changée en hydrochlorate.

La quantité de camphre artificiel qu'on obtenait était toujours la moitié à peu près de l'huile employée. M. Thénard avait obtenu de 100 p. d'huile 110 p. de camphre; M. Tromsdorf n'en obtint que 26,6, et M. Cluzel 47. La cause de cette grande différence se trouverait-elle peut-être dans l'huile de térébenthine même qui pourrait ne pas être partout la même selon la substance de laquelle on la retire? Et ne semblerait-elle pas mettre hors de doute que la composition chimique en pourrait être très-variée?

On avait essayé en vain de réduire la partie non cristallisée de l'huile en camphre par un dégagement de gaz hydrochlorique: on obtenait bien encore un peu de camphre par le refroidissement, mais plus on y introduisait de gaz hydrochlorique, plus le liquide devenait brun et foncé.

Il était assez difficile de déterminer la quantité de chlore ou d'acide hydrochlorique contenu dans le camphre; on essaya d'abord d'y parvenir de la manière suivante. On dissolvit du camphre dans une cornue moyennant l'esprit de vin, on y ajouta une quantité suffisante de chaux hydratée pour en faire une bouillie épaisse et on distilla au bain-marie. La décomposition cependant n'était jamais parfaite, même après des distillations cinq à six fois répé-

tées de la même manière. Il se trouvait toujours encore du camphre dans le liquide alcoolique qui passait dans le récipient. Mais un plus grand inconvénient était celui que, par ces distillations si souvent répétées, on perdait une quantité de camphre ; c'est ce qui a dû faire abandonner cette méthode. En dissolvant la chaux dans de l'acide nitrique et en précipitant le liquide filtré par le nitrate d'argent on a obtenu les résultats suivans :

1°. De gr. 3,000 camphre artif., chlorure d'argent, gr. 1,050 : en cent parties. — Chlore 8,6346.

2°. De gr. 0,500 camphre, chlorure d'argent 0,168; ce qui donne pour cent 8,28926 chlore.

Cependant les expériences suivantes démontrèrent que le camphre contenait plus que le double de chlore, et de plus que la substance blanche qui se trouvait dans le liquide distillé, précipitée par l'eau et traitée de nouveau par la chaux, indiquait encore la présence d'une assez grande quantité de chlore, car en répétant cet essai avec grammes 2,000 de camphre et en les traitant avec toutes les précautions nécessaires pour que rien ne se perdît, on obtint par précipitation avec le nitrate d'argent gr. 1,263 de chlorure d'argent ou bien 15,7936 de chlore par cent. Cependant on ne put parvenir à décomposer entièrement le camphre par la distillation qu'en le faisant passer en forme de vapeurs sur de la chaux calcinée et portée au rouge; on y procéda de la même manière que pour l'analyse d'un corps organique avec l'oxide de cuivre : un récipient fut adapté au tube de verre, les vapeurs blanches qui s'y formèrent par la combustion du camphre s'y condensèrent en gouttes jaunes d'une odeur empyreumatique. Traitées de même que la sub-

stance contenue dans le liquide alcoolique, distillée, elles n'indiquèrent pas une trace de chlore ; la chaux qui avait servi à la décomposition était pénétrée d'un charbon extrêmement fin et très-léger. En dissolvant la chaux dans l'acide nitrique et en précipitant par le nitrate d'argent, on obtint de camphre gr. 1,000. — Chlorure d'argent gr. 0,667 ou bien 16,4798 chlore p. c. Mais là aussi on avait perdu une petite quantité de chlorure d'argent, soit en le lavant, soit en le faisant sécher au bain-marie.

Pour ne plus être exposé à des pertes on imagina d'employer la nouvelle méthode mise en usage par M. Gay-Lussac, pour découvrir les quantités d'argent qui se trouvent dans les alliages de ce métal, à cette petite différence près que le liquide titré était remplacé ici par la solution d'argent. On avait dissout à cet effet de l'argent dans de l'acide nitrique, et on l'avait étendu d'eau de manière qu'un centimètre cube du liquide indiquait précisément 1 milligramme de chlore.

Après avoir dissout la chaux qui avait servi à la décomposition d'un gramme de camphre, dans de l'acide nitrique, il fallut employer 177 c. c. du liquide titré pour précipiter entièrement le chlore qui se trouvait dans la solution. Il y avait donc 177 parties de chlore dans 1,000 parties de camphre, ou bien 17,7 dans 100 parties. Pour vérifier ce résultat on pesa le chlorure d'argent très-sec ; le poids en était de gr. 0,718, ce qui reviendrait à chlore 17,71335.

On détermina la composition du camphre relativement au carbone et à l'hydrogène de la même manière que celle de l'huile de térébenthine. Le camphre fut logé par petits morceaux dans le tube de verre, éloignés l'un

de l'autre d'un à un pouce et demi ; l'oxide de cuivre avait été récemment *chauffé*.

On chauffa très-lentement pour empêcher que le camphre vaporisé ne fût entraîné par le courant de gaz acide carbonique.

La première expérience avec l'appareil de MM. Gay-Lussac et Liebig donna de gr. 0,050 de camphre, 72 cc. d'acide carbonique à la température de 19° centig. et à 28′ barom. En réduisant ce volume à 0° centig., on obtint 67,2112 cc., ce qui donne pour cent :

Carbone 73,64301

La seconde expérience avec le même appareil et la même quantité de camphre a fourni 74 cc. d'acide carbonique à une température de 26° centig. et 27′8″ barom. Ce volume réduit à 0° centig. et 28′ barom. donne 66,6262 cc. ; on aurait d'après cela : carbone 73,00318 pour cent.

3°. Avec le nouvel appareil de M. le professeur Liebig, gr. 0,895 de camphre donnèrent gr. 2,365 d'acide carbonique, ou bien carbone 73,0639 pour cent.

Pour déterminer la quantité d'hydrogène on brûla 0,395 gr. Avec de l'oxide de cuivre on obtint : eau 0,321 gr. ou bien hydrog. 9,02863 pour cent.

La même quantité de camphre donna pour second résultat gr. 0,336 eau, donc hydrogène 9,45053 pour cent

En réunissant les analyses, il en résulterait la composition suivante :

Carbone	73,00318
Hydrogène	9,45053
Chlore	17,71335
	100,16706

Si l'on calculait la composition du camphre d'après celle de l'huile dont on parlera plus tard et d'après l'équivalent du chlore, on trouverait une quantité de carbone de 0,2.... pour cent moindre que celle indiquée ici ; il est possible que ce soit une faute d'observation qui a donné lieu à cette différence. Car on obtiendrait alors :

Carbone	72,80733
Hydrogène	9,47942

D'autres expériences faites à ce sujet étaient moins satisfaisantes à cause de la vapeur blanche qui s'était formée pendant la combustion du camphre avec l'oxide de cuivre.

Le camphre artificiel serait donc une combinaison de chlore de

Carbone	72,80723
Hydrogène	9,47942
Chlore	17,71335
	100,00000

ou bien un hydrochlorate, et alors il serait composé de :

Carbone	72,80723
Hydrogène	8,98017
Acid. hydroc.	18,21260
	100,00000

L'équivalent du chlore étant connu, il est facile de calculer cette combinaison en atomes. D'après M. Berzélius le nombre du chlore est 70,940. Celui du camphre serait donc 400,488, car on trouve :

Carbone	291,5742
Hydrogène	37,9739
Chlore	70,9400
	400,4881

En divisant ces nombres par les équivalens trouvés par M. Berzélius, on aura :

Carbone	23,80	ou	24	atomes de carbone,
Hydrog.	37,97		38	d'hydrogène,
Chlore	2,		2	de chlore,

ou bien aussi	2	atom. d'ac. hydrochl.
	36	d'hydrogène.
	24	de carbone.

Cette composition pourrait s'exprimer par la formule suivante :

$$\underline{Cl}\ \underline{H} + 12\, O^3 C^2.$$

M. Houton Labillardière a déterminé la composition du camphre de la manière suivante :

76,39	carbone	ou	15	vol. de carbone.
9,63	hydrog.		12	vol. d'hydrogène.
14,07	ac. hydroch.		1	vol. de gaz hydroch.

L'équivalent en serait d'après lui : 518,874 et le camphre artificiel serait composé de :

Carbone	395,967	ou	32	at. de carbone.
Hydrog.	49,967		50	d'hydrogène.
Ac. hydrochl.	72,940		2	d'ac. hydroc.

Comme l'on ne trouve point d'oxygène dans cette sub-

stance, il est clair qu'elle n'est pas un hydrochlorate d'huile de térébenthine, comme on la regardait, mais qu'elle est formée par l'acide hydrochlorique, plus une substance séparée de l'huile de térébenthine par l'action de l'acide, dans la supposition que cette huile soit un mélange de plusieurs. L'huile de térébenthine contient de l'oxygène et le camphre n'en contient point, et le rapport dans lequel le carbone s'y trouve à l'hydrogène est de même très-différent de celui dans lequel se trouvent les mêmes principes dans le camphre artificiel.

Cette substance particulière qui produit le camphre artificiel avec l'acide hydrochlorique, contient comme on le voit le carbone et l'hydrogène dans le rapport de deux à trois. C'est le même rapport que MM. Dumas et Boullay ont trouvé dans l'huile douce de vin et dans l'acide sulfovinique, mais dont il a été prouvé récemment dans le Journal intitulé *Geiger's magazin für Pharmacie*, mars 1831, que du moins elle n'existait pas dans ces deux substances.

L'existence probable d'une combinaison d'hydrogène carboné tenant le milieu entre l'hydrogène protocarboné et le gaz oléfiant, devait faire naître en moi le vif désir de l'isoler pour lever tout doute à cet égard. J'ai remarqué déjà plus haut que le camphre artificiel était décomposé en partie par la chaux et qu'on en obtenait une espèce d'huile blanche très-volatile. Mais par ce moyen on n'obtient jamais cette substance en état de pureté, il s'y trouve toujours mêlé du camphre (1). Pour en dégager

---

(1) On reconnut facilement la présence de ce dernier en

entièrement le chlore on la fit passer en vapeurs à une douce chaleur sur des morceaux de chaux calcinée, et on répéta cette opération jusqu'à ce que le potassium n'en indiquât plus une trace. Du moins le nitrate d'argent ne troubla point la solution de ce potassium dans l'acide nitrique.

En traitant le camphre artificiel de cette manière, c'est-à-dire en le faisant passer jusqu'à dix fois sur de la chaux calcinée, on obtient une huile claire, transparente, assez liquide, qui se prend en masse solide et blanche à + 10 ou + 12°. La chaleur de la main suffit pour la liquéfier; le potassium n'y subit aucune altération, mais en la chauffant il s'entoure d'une masse résineuse tout comme le pétrole, s'il y a accès d'air. L'acide sulfurique la change en une substance brune et résineuse, les acides nitrique fumant et acétique ne la dissolvent et ne la décomposent point; l'éther, l'alcool, le carbure de soufre au contraire la dissolvent; s'il y a excès de soufre dans la dernière substance, il en est précipité par cette huile sous forme de petits cristaux. Malheureusement la petite quantité de cette substance ne me permit point de faire des expériences relativement à sa solubilité dans l'eau et l'alcool, le degré d'ébullition et sa pesanteur spécifique. Elle possède une odeur très-faible, mais très-différente de celle du camphre, et le goût en est très-aromatique.

En brûlant gr. 0,756 de cette huile avec de l'oxide de cuivre on en obtint gr. 2,410 d'acide carbonique et 0,808 gr. d'eau, ce qui ferait pour cent parties :

---

chauffant l'huile avec du potassium qui indiquait la moindre trace du chlore.

Carbone	88,1435
Hydrogène	11,8741

Une seconde expérience me donna 0,960 gr. d'acide carbonique et 0,320 gr. d'eau pour 0,300 gr. d'huile. En cent parties on aurait donc :

Carbone	88,4800
Hydrogène	11,85066
	100,33066

Il est possible que l'oxide de cuivre ait contenu un peu d'eau ; en déduisant de ce nombre ce qui surpasse 100 on aurait :

Carbone	88,4800
Hydrogène	11,5200
	100,0000

Pour constater la justesse de cette analyse ainsi que celle du camphre et pour prouver que cette huile était vraiment la base du camphre, on dirigea sur cette substance liquéfiée un courant de gaz hydrochlorique. On vit qu'elle l'absorbait avidement et qu'elle se figea même à un degré de chaleur assez élevé sous forme cristalline. Ce composé avait l'odeur et le goût du camphre, et possédait de plus toutes ses qualités.

Extrait *d'un Mémoire sur les Mouvemens simultanés d'un pendule et de l'air environnant.*

Par M. Poisson.

(Lu à l'Académie royale des Sciences, séance du 22 août 1831.)

Un corps plongé dans un fluide en repos y perd une partie de son poids égale au poids du volume de fluide qu'il déplace. Ce principe, dont la connaissance remonte à Archimède, se déduit facilement des lois les plus simples de l'hydrostatique. Il a également lieu dans le cas d'un fluide homogène ou hétérogène, liquide ou aériforme, et suppose seulement que la densité et la pression sont les mêmes dans toute l'étendue de chaque couche horizontale ; ce qui est la condition d'équilibre d'un fluide pesant. Quelle que soit la forme du corps, on démontre alors que les pressions horizontales, exercées sur la surface entière, se détruisent deux à deux, et que les pressions verticales se réduisent à une force égale et directement contraire au poids de la portion de fluide dont le corps occupe la place. A la vérité, cette démonstration suppose qu'en chaque point du corps la pression est normale à sa surface et indépendante de sa forme ; ce qui n'a pas lieu exactement, quand on tient compte de la partie de la pression due à l'action capillaire ; mais j'ai prouvé, dans mes précédens Mémoires et dans l'ouvrage intitulé *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, qu'il n'est pas nécessaire d'avoir égard à cette pression partielle, dans le calcul de la pression totale exercée par un fluide sur un corps qu'il enveloppe de toutes parts.

On a étendu, par analogie, le principe d'Archimède que je viens de rappeler, au cas d'un corps qui se meut dans un fluide et qui met aussi ce fluide en mouvement. C'est, par exemple, de cette manière que l'on calcule la force ascendante d'un ballon à différentes hauteurs dans l'atmosphère. Et pour réduire au vide la durée des oscillations d'un pendule, conclue d'observations faites dans l'air, on prend pour la pesanteur relative, la pesanteur absolue, multipliée par l'unité moins le rapport de la densité du fluide à celle du pendule. Quoique l'on ait examiné avec l'attention la plus minutieuse les diverses circonstances qui peuvent influer sur la longueur du pendule à secondes, on n'avait cependant élevé jusqu'à présent aucun doute sur cette manière d'effectuer la réduction au vide. Mais dans ces derniers temps, M. Bessel, à qui l'astronomie est redevable de si grands et si importans travaux, a fait voir, par l'expérience et par des considérations théoriques, l'inexactitude de cette correction, l'une des plus considérables que l'on fasse subir aux résultats immédiats de l'observation.

L'illustre astronome remarque que dans l'équation du mouvement d'un pendule composé, formée d'après le principe des forces vives, la somme de celles des points du pendule doit être augmentée de la somme des forces vives de toutes les molécules d'air que ce corps met en mouvement. Par des raisons que l'auteur expose dans son ouvrage (1), il regarde cette dernière somme comme étant égale, à chaque instant, au carré de la vitesse du

---

(1) *Recherches sur la longueur du Pendule à secondes.* Berlin, 1828.

centre de gravité du pendule, multiplié par une masse d'air constante et inconnue; et de là il résulte évidemment que la longueur du pendule simple se trouve augmentée d'une partie à très-peu près égale au produit de cette longueur même, de la densité de l'air et d'un coefficient numérique qui reste à déterminer. Pour y parvenir, M. Bessel a eu recours à l'expérience : il a fait osciller successivement deux boules d'égal volume, l'une de cuivre et l'autre d'ivoire, suspendues à l'extrémité d'un fil très-mince et d'une très-grande longueur par rapport à leur diamètre; il a aussi employé successivement le mode de suspension à couteau de Borda, et un autre mode qu'il a imaginé pour rendre le résultat indépendant de l'arête du couteau; et en comparant les durées des oscillations des deux boules, il a trouvé le coefficient de sa formule un peu moindre que l'unité.

La différence entre ces durées pourrait s'expliquer en attribuant à la pesanteur une action inégale sur l'ivoire et le cuivre. A l'époque où Newton fit connaître les lois de la gravitation universelle, il eut soin de constater par des expériences faites avec toute l'exactitude qu'il y pouvait mettre, l'égale durée des oscillations réduites au vide, sur des corps de même forme et de matières différentes. Mais, vu le degré de précision que l'on apporte maintenant dans ce genre d'observations, il serait permis de croire que les expériences de M. Bessel auraient rendu sensible une différence qui avait échappé à Newton. L'action inégale de la gravité sur des matières différentes, si elle résultait invinciblement des expériences du pendule, viendrait à l'appui d'une opinion émise, il y a quelques années, par de savans géomètres, qui

ont pensé que l'attraction mutuelle des planètes ne dépend pas seulement de leurs masses et de leur distance, et que, par exemple, il faut employer une masse différente de Jupiter dans le calcul des inégalités de Saturne et dans celui des perturbations de Pallas et des autres petites planètes. Toutefois, ce serait avec peine que l'on renoncerait à cette admirable simplicité de la plus grande loi de la nature que nous connaissions, de l'attraction universelle en raison directe des masses et inverse du carré des distances; loi que l'on a appliquée, sans qu'elle se soit jamais démentie, aux systèmes différens des planètes autour du soleil et des satellites autour de ces planètes; dont on s'est également servi pour déterminer les perturbations des comètes, malgré leur nature toute particulière; et que les observations permettront bientôt d'étendre en dehors de notre univers, au mouvement relatif des étoiles doubles. Mais ce n'est point ici le lieu de discuter cette importante question; et je me contenterai de rappeler, à cette occasion, la preuve que Laplace a donnée de la parfaite égalité de l'action du soleil sur la matière de la lune et sur celle de la terre (1); ce qui résulte, en effet, de la parallaxe du soleil, conclue de l'inégalité parallactique de la lune et comparée à cette même parallaxe déterminée directement par le passage de Vénus sur le disque solaire.

Lorsque les idées nouvelles de M. Bessel sur la réduction au vide des longueurs du pendule à secondes furent connues en Angleterre, on pensa qu'il serait utile

---

(1) *Mécanique céleste*, t. v, p. 401.

de vérifier par une expérience directe les résultats qu'il avait obtenus, et le bureau des longitudes de Londres en chargea M. le capitaine Sabine. Ayant fait osciller successivement un même pendule dans l'air, sous la pression barométrique ordinaire, sous une pression moindre et sous une pression très-petite, M. Sabine a reconnu qu'effectivement le nombre des oscillations s'accroît, à mesure que la pression diminue, plus qu'il ne résulterait du rapport de la densité de l'air à la densité du pendule : ainsi, en 24 heures, le nombre des oscillations dans le vide a excédé de 10,36 celui des oscillations dans l'air ordinaire, tandis que, d'après la règle qu'on avait suivie jusqu'à présent pour la réduction au vide, cet excès n'aurait été que de 6,26. Une différence qui surpasse quatre oscillations en un jour est beaucoup trop grande pour qu'on puisse l'attribuer aux erreurs des observations ; elle ne peut pas non plus résulter d'une inégalité d'action de la pesanteur terrestre sur des matières différentes, puisqu'il s'agissait ici du même pendule oscillant successivement dans l'air ordinaire et dans l'air raréfié. Il est donc démontré, du moins par l'expérience, que la perte de poids qu'un pendule éprouve lorsqu'il est plongé dans un fluide, n'est pas la même, selon que ce corps est en repos ou en mouvement ; et l'on prouvera dans ce Mémoire que ce résultat, que personne n'avait soupçonné avant M. Bessel, se déduit également de la théorie du mouvement des fluides.

Indépendamment de cette diminution de pesanteur qui ralentit les mouvemens verticaux, les fluides opposent encore aux mobiles une résistance qui dépend de la grandeur de leur vitesse. Depuis Newton, à qui l'on

doit les premiers essais théoriques sur la résistance des fluides élastiques et des liquides, un grand nombre de géomètres, parmi lesquels il faut surtout compter D'Alembert et D. Bernouilli, se sont occupés de cette question, d'une si haute importance par ses nombreuses et utiles applications. Les académies ont aussi plusieurs fois appelé l'attention des savans sur le problème de la résistance des milieux; mais il faut avouer que dans cette matière la théorie a jusqu'à présent très-peu éclairé la pratique, et qu'elle est encore aujourd'hui à peine ébauchée. Cela vient, ce me semble, de ce que la plupart des théories sur la résistance des fluides qui se sont succédées, sont fondées sur des hypothèses relatives, soit à la communication du mouvement aux molécules du fluide atteintes successivement par le mobile, que l'on a vaguement comparée au choc des corps, soit à ce que ces molécules deviennent après avoir reçu les vitesses qui leur sont imprimées. D'Alembert a cependant montré que la question ne pouvait être résolue convenablement qu'en déterminant, d'après les lois de la mécanique, les mouvemens simultanés du projectile et du fluide; mais à l'époque de la publication de son *Essai sur une nouvelle théorie de la résistance des fluides*, où ce grand géomètre a donné les équations générales de leur mouvement, et qui n'avait pas remporté le prix de l'Académie de Berlin, on commençait à peine à s'occuper du calcul aux différences partielles, dont dépendent essentiellement les problèmes de ce genre.

C'est sous ce point de vue que j'ai envisagé la question qui fait l'objet de ce Mémoire. J'ai supposé très-petites les oscillations du pendule, et par conséquent aussi, les

vibrations produites dans l'air environnant ; ce qui permet de réduire les équations du mouvement à la forme linéaire. Celles du mouvement de l'air sont alors les équations relatives à la théorie du son, dont j'ai présenté les intégrales complètes sous plusieurs formes différentes, dans d'autres mémoires. L'une de ces expressions est celle qui m'a servi dans celui-ci ; mais les fonctions arbitraires qui s'y trouvent renfermées ne doivent plus, comme dans la théorie du son, se déterminer uniquement d'après un état donné du fluide à l'origine du mouvement ; elles doivent aussi se déduire de la condition qui lie son mouvement à celui du pendule, et qui consiste en ce que les vitesses des molécules adjacentes à ce corps sont constamment les mêmes, dans le sens normal, que celles des points correspondans de sa surface. Réciproquement, les condensations ou dilatations dont les vitesses sont accompagnées, produisent sur cette surface des variations de pression qui influent sur le mouvement du pendule, et de cette manière, les deux mouvemens, du pendule et de l'air, dépendent l'un de l'autre et ne peuvent être déterminés séparément. Ce qu'on appelle proprement la résistance du fluide n'est autre chose que cette partie variable de la pression sur laquelle on ne doit faire d'avance aucune hypothèse, et qui est une des inconnues du problème. Mais pour n'omettre aucune des circonstances qui peuvent influer sur le mouvement du pendule, il faut joindre à cette force normale une autre force tangente provenant du frottement de l'air contre sa surface.

Dans le premier paragraphe de ce Mémoire, j'ai formé, d'après ces principes, les équations des deux

mouvemens simultanés, et, dans le second, j'en ai donné la solution complète. Il en résulte que c'est au frottement de l'air qu'est due la diminution successive de l'amplitude des oscillations du pendule. Cette diminution a lieu en progression géométrique, ce qui s'accorde avec l'expérience, dans le cas des très-petites oscillations que je me suis borné à considérer; et à cause qu'elle est très-lente dans l'air ou dans un gaz quelconque, il s'ensuit que son influence est insensible sur la durée de chaque oscillation. Au contraire, la pression de l'air influe sur cette durée, et n'altère aucunement l'amplitude qui demeurerait constante si le frottement n'existait pas. Quelle que fût la forme du corps, si la pression normale était la même à chaque instant en tous les points de sa surface, les composantes horizontales et verticales de cette force se détruiraient complètement, sans que le poids du corps et son mouvement fussent modifiés en aucune manière. Mais, à raison de la pesanteur de l'air, la pression n'est pas la même dans les différentes sections horizontales; et de là, il résulte une première diminution de la pesanteur du mobile, indépendante de sa forme et la même dans l'état d'équilibre et dans l'état de mouvement. De plus, dans ce second état, la pression, comme on l'a dit tout à l'heure, n'est pas non plus la même dans les différentes parties de la surface, à raison des condensations ou dilatations qui accompagnent le mouvement de l'air. Or, l'effet unique de cette autre variation de pression est de produire une nouvelle diminution de la pesanteur du pendule, qui s'ajoute à la première, et dont la grandeur dépend de la forme de ce corps.

Telle est, d'après mon analyse, la véritable cause de la différence que l'observation a manifestée entre les pesanteurs relatives d'un même pendule dans l'état de mouvement et dans l'état de repos. Il s'ensuit que la réduction au vide de la longueur du pendule à secondes, doit être effectivement augmentée, ainsi que M. Bessel l'a remarqué le premier. En appliquant à l'expérience de M. Sabine, citée plus haut, la formule de réduction à laquelle je suis parvenu, on trouve l'excès du nombre d'oscillations dans le vide sur ce nombre dans l'air ordinaire, égal à 9,39 en un jour ; ce qui ne diffère de l'observation, qui a donné 10,36, que d'un peu moins d'une oscillation entière.

Mémoire *sur la Solidification par refroidissement d'un globe liquide.*

Par MM. Lamé et Clapeyron,

Colonels du génie au service de Russie.

(Lu par M. Lamé à l'Académie des Sciences, séance du 10 mai 1830.)

L'observation ayant appris que la température intérieure du globe terrestre augmente à mesure que l'on s'éloigne de sa surface, il est permis de croire que cette température devient telle, à une certaine profondeur, que la matière du globe s'y trouve à l'état de fusion.

C'est sous ce point de vue que nous avons envisagé, M. Clapeyron et moi, le refroidissement séculaire du

globe ; nous nous sommes donc proposé de déterminer les circonstances physiques et variables qui se présenteraient dans les différentes parties d'une sphère, d'abord liquide, qui se refroidirait dans l'espace et se solidifierait successivement à partir de sa surface. Pour simplifier la question et la rendre abordable à l'analyse mathématique, nous avons supposé cette sphère composée d'une seule substance.

Les lois du refroidissement de la terre, dans l'hypothèse de la fluidité actuelle de son noyau intérieur, paraissent différer essentiellement de celles qui régissent le refroidissement d'un globe entièrement solide. Cette différence tient à ce que la fonction qui exprime la température d'un point quelconque de la partie solide, à une certaine époque, se trouve combinée implicitement, dans les équations différentielles de la question, avec la fonction qui exprime l'épaisseur variable de cette croûte.

En effet, outre l'équation différentielle connue qui lie les températures des différens points de la partie déjà solidifiée, et l'équation à la surface extérieure et fixe, qui reste aussi la même que dans les autres questions de la théorie de la chaleur, il existe une troisième équation différentielle à la surface intérieure et mobile qui sépare les parties solide et liquide. On établit, par cette équation, que le flux de chaleur qui traverse la surface mobile pendant un temps infiniment petit est précisément égal à la quantité de chaleur abandonnée par la portion de liquide qui s'est solidifiée pendant cet élément du temps; cette dernière équation contient évidemment, outre la fonction qui exprime les températures, une nouvelle fonction qui représente l'épaisseur de la partie

solide. Enfin, une quatrième équation, en quantités finies, exprime qu'à la surface de séparation de la croûte solide et du noyau liquide, quelle que soit sa position, la température est constamment égale à celle de la congélation ou de la solidification du liquide intérieur : cette dernière relation, qui complète les équations nécessaires pour que la question physique soit bien définie, et qui remplace en quelque sorte l'équation à l'état initial, renferme encore implicitement les deux fonctions dont nous venons de parler.

Les méthodes employées jusqu'à présent, dans la théorie analytique de la chaleur, nous semblent insuffisantes pour déterminer simultanément les deux fonctions qui se présentent ici, ou pour intégrer complètement les équations différentielles d'après les circonstances données de la question physique. En essayant de lever ces difficultés, nous sommes parvenus, M. Clapeyron et moi, à résoudre complètement un cas particulier qui nous semble devoir éclaircir la route à suivre pour trouver une solution plus générale.

Voici l'ensemble total des hypothèses qui particularisent le cas que nous avons traité :

Nous supposons : 1° que le globe, dont nous considérons la solidification et le refroidissement, est composé d'une seule substance ; 2° que la croûte qui se forme à sa surface a encore une épaisseur assez petite, relativement au rayon total, pour qu'on puisse, sans erreur sensible, substituer dans le calcul, au cas présent, celui d'une masse liquide homogène terminée par un plan au-dessous duquel la croûte solide augmenterait successivement d'épaisseur ; 3° enfin nous supposons que la température

de la surface extérieure est constamment zéro pendant toute la durée du refroidissement, et que celle de la surface sphérique mobile, qui sépare la croûte solide de la masse liquide, est constamment à la température de congélation de ce liquide. (Voyez, dans la note ci-après, les équations différentielles de cette question particulière et leurs intégrales complètes.)

On trouve alors que, dans toutes ces circonstances, l'épaisseur de l'enveloppe solide doit augmenter proportionnellement à la racine carrée du temps écoulé depuis le commencement de la solidification. On trouve aussi que la loi des températures de la croûte est proportionnelle à l'intégrale de l'expression différentielle $e^{-u^2}du$, la limite inférieure de cette intégrale étant zéro, et la limite supérieure étant le produit de deux facteurs, dont l'un est un coefficient constant, et l'autre la distance du point considéré au-dessous de la surface extérieure, divisée par la racine carrée du temps.

On conclut encore de là que, près de la surface extérieure, le flux de chaleur, ou le rapport de l'accroissement de la température à celui de la profondeur, est égal à une quantité constante divisée par la racine carrée du temps, en sorte que si l'on connaissait la conducibilité intérieure, la capacité pour la chaleur, la densité de la substance solide qui forme la croûte, et en outre l'excès de la température constante du liquide intérieur sur celle de la surface extérieure, la quantité de chaleur que ce liquide dégage en se congelant, enfin le rapport de l'accroissement de la température à celui de la profondeur, à une certaine époque et près de la surface; la relation précédente permettrait de déterminer le temps

écoulé depuis l'apparition de la croûte à la surface de la sphère liquide.

D'après ces résultats, si l'on pouvait supposer que la terre est dans le cas du globe que nous venons de considérer, c'est-à-dire : 1° que cette terre était primitivement liquide et sensiblement homogène; 2° qu'elle se refroidit dans l'espace, et se solidifie successivement à partir de la surface; 3° que la croûte déjà formée n'a pas encore acquis de nos jours une épaisseur considérable relativement au rayon terrestre; 4° enfin que la surface extérieure a acquis rapidement une température moyenne sensiblement constante; on pourrait dire que l'épaisseur de la partie solide qui recouvre notre globe augmente proportionnellement à la racine carrée du temps qui s'est écoulé depuis le commencement de sa solidification. De plus, on verra facilement que la connaissance de la valeur numérique de ce temps, ou de l'âge de la partie solide de notre globe, dépendrait uniquement, dans ces hypothèses, des valeurs numériques de plusieurs coëfficiens qui pourraient être aisément obtenues par l'expérience.

Equations différentielles.

NOTE.

Soit v la température d'un point quelconque de la croûte solide, situé à une profondeur x au-dessous de la surface, à une époque quelconque t. Cette fonction $v = f(x, t)$, de x et de t devra : 1° vérifier une équation aux différentielles partielles de la forme $\frac{dv}{dt} = k\,\frac{d^2v}{dx^2}$, en supposant que la profondeur x est toujours peu de chose par rapport au

rayon de la sphère ; v devra de plus devenir nul, quel que soit t, pour $x=o$,

Soit $z=F(t)$ l'épaisseur variable de la croûte ; cette fonction du temps seulement devra vérifier l'équation en quantités finies ; $\alpha=f(z, t)$, dans laquelle α représente la température, supposée constante, du liquide intérieur, et $f(z, t)$ la fonction inconnue, $v=f(x, t)$ correspondant à $x=z$.

Enfin la fonction v, de deux variables x et t, et la fonction z, de t seulement, devront satisfaire simultanément à une équation de la forme : $\frac{dz}{dt}=l\frac{dv}{dx}$, pour $v=\alpha$, ou $x=z$. Cette équation exprime que le flux de chaleur qui traverse, dans un temps infiniment petit, la surface de séparation des parties solide et liquide, est précisément égal à la quantité de chaleur abandonnée par la portion de liquide qui s'est solidifiée pendant cet élément du temps.

Les coefficiens k et l contiennent les nombres qui expriment la conducibilité, la capacité pour la chaleur, la densité de la croûte solide, enfin la quantité de chaleur dégagée par la solidification de la substance considérée. Il est aisé de former les coefficiens k et l au moyen de ces nombres spécifiques.

Intégrales complètes.

Soit $v=f(y)$, $y=\frac{x}{\sqrt{t}}$; l'équation $\frac{dv}{dt}=k\frac{d^2v}{dx^2}$ sera satisfaite si l'on a : $k\frac{d^2v}{dy^2}+\frac{y}{2}\frac{dv}{dy}=o$, ou

$$v=A\int e^{-\frac{y^2}{4k}}dy+B.$$

Si l'on veut que $v=o$, pour $x=o$, ou $y=o$, q
que soit t, il suffira de poser :

$$v=A\int_o^{\frac{x}{\sqrt{t}}} e^{-\frac{y^2}{4k}}\,dy.$$

Soit $z=\beta\sqrt{t}$, ou $\frac{z}{\sqrt{t}}=\beta$, β étant une quantité co
stante ; les deux équations : $\alpha=f(z,\,t)$, $\frac{dz}{dt}=l\,\frac{dv}{dx}$, e
geront que l'on ait :

$$A\,l\,e^{-\frac{\beta^2}{4k}}=\frac{\beta}{2},\quad A\int_o^{\beta} e^{-\frac{y^2}{4k}}\,dy=\alpha.$$

Ces deux équations donneront les valeurs constantes A et β. Ces constantes une fois déterminées, on au
pour les fonctions v et z, satisfaisant à toutes les con
tions demandées :

$$v=A\int_o^{\frac{x}{\sqrt{t}}} e^{-\frac{y^2}{4k}}\,dy,\quad z=\beta\sqrt{t}.$$

L'équation : $\frac{dv}{dx}=\frac{A\,e^{-\frac{x^2}{4kt}}}{\sqrt{t}}$, donne, pour $x=o$:

$\left(\frac{dv}{dx}\right)=\frac{A}{\sqrt{t}}$, équation qui donne lieu à des con
quences remarquables.

Recherches *diverses ;*

Par MM. Vöhler et Liebig.

Sous-chromate de plomb.

L'on connaît le mode de préparation de ce composé par la voie humide. La découverte en est due à M. Dulong. Il ne paraît pas qu'on puisse l'obtenir de cette manière avec une belle couleur rouge de cinabre ; il n'acquiert qu'une nuance d'orange foncée, assez belle cependant pour pouvoir être employée en teinture.

Nous avons trouvé que, en fondant du chromate neutre de plomb avec du nitrate de potasse, l'on pouvait obtenir du sous-chromate d'un aussi beau rouge que le meilleur cinabre. On fait fondre du salpêtre à une faible chaleur rouge, et l'on y projette par petites portions du chromate de plomb pur. A chaque addition de chromate il se produit une forte effervescence due au dégagement de gaz, et la masse devient noire, parce que le rouge de chrome (comme on pourrait appeler le sel basique en langage technique) paraît noir tant qu'il est chaud. On continue à ajouter du jaune de chrome jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que peu de salpêtre non décomposé. Il faut toujours avoir soin de ne pas trop chauffer le creuset, parce qu'à une trop forte chaleur la couleur perd de sa beauté et devient brunâtre. Alors on laisse le creuset en repos pendant quelques minutes, pour que le rouge de chrome, qui est pesant, ait le temps de se déposer, et l'on décante la masse saline

encore liquide, composée de chromate de potasse et de salpêtre. Cette masse peut servir ensuite à la préparation de nouveau chromate de plomb. On traite par l'eau le rouge de chrome resté dans le creuset, et, après l'avoir bien lavé, on le sèche. Il est essentiel de ne pas laisser long-temps la dissolution saline en contact avec la poudre rouge, celle-ci perdant par là de son éclat et prenant une teinte orangée. Mais la poudre se dépose tellement vite, vu sa pesanteur et son état cristallin, que l'on obvie facilement à cet inconvénient par des décantations multipliées. Le rouge de chrome ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre d'un superbe rouge de cinabre ; quand on l'examine à la lumière du soleil, on le trouve composé de petites paillettes cristallines : sans aucun doute il remplacera entièrement le cinabre dès qu'on pourra l'obtenir à meilleur marché.

Le chromate de plomb jaune se dissout en grande quantité dans une dissolution concentrée et bouillante de potasse caustique. Au bout de quelques jours, cette dissolution laisse déposer des groupes de cristaux rouges composés de feuillets minces qui sont formés de chromate de plomb basique, et non de chromate neutre, comme on l'a indiqué (3e vol, p. 2[illegible]1 des *Annales de Poggendorf*).

Protoxide de cuivre.

La méthode la plus simple et la plus facile d'obtenir le protoxide de cuivre pur est la suivante : On dissout le cuivre dans l'acide hydrochlorique, auquel on ajoute peu à peu de petites portions d'acide nitrique : ensuite

en évapore jusqu'à siccité, et l'on chauffe le chloride obtenu jusqu'au point de fusion. Il est ainsi transformé en chlorure brun cristallin. L'on en fait fondre ensuite 10 parties avec 6 part. de carbonate de soude anhydre, dans un creuset couvert et à une faible chaleur rouge. On traite la masse par l'eau pour dissoudre le sel marin formé; le protoxide de cuivre se sépare sous forme d'une poudre d'un beau rouge, non cristalline, qu'on lave et que l'on sèche.

Si l'on ajoute du sel ammoniac au mélange ci-dessus, tout le chlorure est réduit, comme il est facile à prévoir, en cuivre métallique qui se sépare très-divisé et sous forme spongieuse, quand on dissout la masse dans l'eau.

Titanate de fer.

Dans le but de chercher une méthode plus commode pour extraire l'acide titanique du titanate de fer (titaneisen), l'on fondit le minéral bien pulvérisé avec plusieurs fois son poids de chlorure de calcium à une forte chaleur rouge. Il s'échappa constamment par les joints du creuset couvert, du chlorure de fer, qui rendit blanche et brillante la faible flamme du charbon, et déposa sur les parois du creuset un sublimé d'oxide de fer possédant l'éclat métallique. La masse noire et fondue, restée dans le creuset, fut traitée par l'eau; celle-ci enleva le chlorure de calcium avec beaucoup de chlorure de fer; mais le résidu n'était pas du titanate de chaux pur; la plus grande partie du titanate de fer était convertie en une substance noire composée de petites aiguilles cristallines très-brillantes. On la fit

digérer avec de l'acide hydrochlorique concentré, pour enlever le titanate de fer non décomposé, ainsi que la chaux, et on la lava ensuite avec de l'eau.

Les aiguilles cristallines sont d'un bleu d'acier très-foncé, extrêmement brillantes et entièrement opaques. Elles ont souvent plus d'une ligne de longueur, mais elles sont tellement déliées, que l'on ne peut découvrir que deux de leurs faces, les autres ayant disparu pour ainsi dire. Elles ne sont pas attirées par l'aimant, ou si elles paraissent l'être, cela est dû au titanure de fer mélangé.

Cette substance ne s'altère pas par la calcination au contact de l'air, et ne perd rien de son éclat. Elle est également inaltérable par la calcination dans le chlore gazeux. Elle n'est dissoute ni par l'acide hydrochlorique, ni par l'acide sulfurique concentrés et bouillans; mais elle se dissout facilement à la chaleur rouge dans le sulfate acide de potasse fondu ; elle prend alors une couleur jaune, et ne donne pas sensiblement d'acide sulfureux. On dissout la masse entièrement par l'eau, et l'on trouve dans la dissolution de l'acide titanique et de l'oxide de fer. Il paraît résulter de l'ensemble de ces propriétés, que la substance cristalline, produite en même temps que du chlorure de fer, par la fusion avec du chlorure de calcium, est du titanate de peroxide de fer, provenant de l'oxide qui est toujours mêlé en grande quantité avec le titanate d'oxidule naturel. Le titanate de protoxide de fer employé pour ces essais venait en partie d'Egersund en Norwège, en partie d'Ilmensée en Sibérie. Ce dernier était cristallisé.

Si l'on ajoute du charbon au mélange du mi-

éral avec le chlorure de calcium, il paraît que par la
ision tout le fer qui s'unit au chlore est réduit à l'état
étallique ; car la masse fondue ne se dissout dans l'acide
ydrochlorique qu'en dégageant beaucoup d'hydrogène ;
lle laisse alors pour résidu une poudre cristalline d'un
run rougeâtre, qui est de l'acide titanique impur.

Protoxide de fer.

L'heureux succès de la méthode indiquée plus haut
our obtenir le protoxide de cuivre avait fait espérer
ue l'on pourrait de la même manière produire du prot-
xide de fer, qui n'a pas pu être isolé jusqu'à présent.
cet effet, l'on avait préparé du chlorure de fer su-
limé, en calcinant du fil de fer dans le gaz acide hydro-
hlorique. Ce chlorure, cristallisé en écailles blanches
icacées, fut fondu à une faible chaleur rouge avec du
rbonate de soude anhydre. Cette masse étant traitée
ar l'eau, il resta une poudre pesante et d'un noir de
harbon.

Ce corps noir était fortement attiré par l'aimant, et
se dissolvait dans l'acide muriatique sans dégagement
e gaz. Cependant ce n'était pas du protoxide de fer,
ais un mélange de protoxide et de deutoxide, comme
n s'en est assuré par l'augmentation de poids qu'il
prouve pour passer à l'état d'oxide brun, par la calci-
ation au contact de l'air.

La dissolution de ce corps dans l'acide muriatique est
iune : quand on y verse de l'ammoniaque, il se forme
n précipité noir, qui paraît brun lorsqu'il est plus di-
isé : on peut le filtrer et le laver sans qu'il change de

couleur à l'air, c'est-à-dire, sans qu'il passe à l'état d'hydrate d'oxide, comme l'on pourrait s'y attendre. Après la dessication, ce précipité est sous forme de morceaux cassans d'un brun noir. Il est d'un brun foncé quand on l'a pulvérisé. C'est l'hydrate de la combinaison de protoxide et de deutoxide qui redevient noir en perdant son eau par la chaleur.

Cet hydrate possède une autre propriété inattendue, celle d'être attiré par l'aimant aussi fortement que la combinaison intermédiaire (ou que le minerai de fer magnétique). Cet effet a lieu immédiatement après la précipitation. Si l'on plonge une barre magnétique dans le liquide pendant que le précipité y est encore en suspension, une grande partie de celui-ci se rassemble autour, et l'entoure comme un fourreau.

Le fer magnétique se comporte, sous ce rapport, exactement de même que la combinaison artificielle décrite plus haut. Ses cristaux furent dissous, à l'abri du contact de l'air, dans l'acide muriatique, et l'on précipita la dissolution jaune par l'ammoniaque. On obtint le même précipité noir, qui ne s'oxida pas davantage à l'air, et était également magnétique.

L'on sait que le précipité blanc, formé par un alcali dans un sel de protoxide de fer, devient noir quand on le fait bouillir avec le liquide, et l'on paraît admettre que ce précipité est du protoxide de fer anhydre : c'est une erreur ; ce corps est également un hydrate de protoxide et de deutoxide qui se forme par le contact de l'air pendant l'ébullition.

L'hydrate blanc de protoxide de fer n'est pas magnétique, du moins tant qu'il se trouve sous le liquide. Ce

fait paraît assez surprenant, si l'on admet que, dans les combinaisons magnétiques d'oxides de fer, la propriété d'attirer l'aimant dépend de la quantité de protoxide de fer qu'elles contiennent. D'après ce raisonnement, l'hydrate de protoxide devrait être plus magnétique que celui de l'oxide intermédiaire; cependant le protoxide seul ne paraissant pas être plus magnétique que le peroxide seul, on pourrait tirer de là la conclusion que la propriété magnétique, plus énergique, vient d'un état particulier de combinaison entre le protoxide et le peroxide (à l'état de fer magnétique ou de fer sulfuré magnétique, qui lui est analogue (1)). On pourrait s'expliquer ce phénomène, quoique d'une manière moins satisfaisante, en admettant que le précipité formé dans une dissolution de proto et de deutoxide ne soit pas un hydrate de la combinaison intermédiaire, mais un mélange d'oxide de fer avec du protoxide *anhydre*, auquel seul serait due la propriété magnétique.

Protoxide de manganèse.

Par la méthode d'Arfwedson, qui consiste à chauffer du carbonate de manganèse dans l'hydrogène, on obtient le protoxide d'une manière sûre et facile. Aussi serait-il inutile de décrire le mode de préparation suivant, si,

---

(1) Le fer se comporte d'une manière analogue dans ses combinaisons avec le soufre. Le sulfure correspondant au protoxide (F. S.) n'est pas magnétique, ainsi que l'a observé Henri Rose, pendant que le fer sulfuré magnétique qui contient beaucoup plus de soufre, l'est à un haut degré.

tout aussi facile à exécuter, il n'avait, outre cela, l'avantage de produire un protoxide inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Cette méthode consiste à mêler ensemble du chlorure de manganèse fondu et du carbonate de soude, et de faire fondre ce mélange à une chaleur rouge. En traitant la masse par l'eau, on obtient le protoxide de manganèse d'un gris verdâtre.

Nickel.

L'on sait que Richter a mis le nickel au rang des métaux nobles, parce qu'il trouva que son oxide se réduisait à la chaleur d'un four à porcelaine. Plus tard, L. Gmelin attribua cette réduction *per se* à la présence du gaz oxide de carbone dans le fourneau, et assigna la même cause à la réduction de l'oxide de fer dans le four à porcelaine que Proust avait observée. En effet, il devait paraître contradictoire qu'un métal, qui s'oxide aussi facilement que le nickel, par la calcination au contact de l'air, qui brûle dans le gaz oxigène avec dégagement de lumière, et est même susceptible de s'enflammer spontanément à la température ordinaire quand il est très-divisé, pût être réduit de son oxide, par la seule action d'une forte chaleur. Néanmoins, il ne paraît pas que l'on ait fait un essai direct à ce sujet, quoique l'on ait eu souvent l'occasion d'observer que, dans la réduction du nickel dans des fours à porcelaine sans le concours du charbon, on obtenait toujours d'autant moins de métal que le creuset était mieux fermé. Les expériences suivantes suffiront sans doute pour justifier l'opinion, que la réduction du nickel *per se* n'est qu'appa-

rente, et qu'en effet elle n'est due qu'à l'oxide de carbone qui se dégage dans le fourneau.

Deux portions égales d'oxide de nickel, également pures et traitées de la même manière, furent placées dans deux creusets, que l'on exposa ensemble à la chaleur la plus intense du four à porcelaine. L'un des creusets n'était couvert que légèrement ; tandis que l'autre était enduit intérieurement et extérieurement d'un lut vitrifiable par la chaleur ; non-seulement il était recouvert d'un creuset plus petit, rendu également imperméable à l'air ; mais il était encore placé dans un autre de plus grande dimension, également recouvert d'un second et bien luté. L'intervalle était comblé par du sable fin. Quand ces creusets sortirent du four après la calcination, c'est-à-dire, après un feu de 18 heures, l'on trouva dans celui qui n'avait pas été luté près de 5 gram. de régule de nickel blanc et malléable, incrusté dans beaucoup d'oxide fondu et non réduit. Par contre, on ne trouva dans le creuset luté que de l'oxide fondu, ou ne renfermant que quelques petits globules de métal, de la grosseur de têtes d'épingles ; et leur réduction prouve seulement qu'il n'est pas possible de rendre un creuset d'argile imperméable aux gaz pendant un feu si violent et si long-temps soutenu.

Mémoire *sur le Principe gélatineux des fruits, précédé de quelques Expériences sur le jus de groseille;*

Par Mr Henri Braconnot,
Correspondant de l'Institut.

Tout ce qu'on sait sur la substance désignée depuis long-temps sous le nom de gelée, se réduit à un si petit nombre de faits inexacts, qu'on peut dire que sa véritable nature est encore inconnue. Cependant comme principe universellement répandu dans les végétaux, il mérite essentiellement de fixer l'attention des physiologistes, car il semble que c'est avec lui que la nature travaille à l'ébauche des plantes, et qu'après avoir subi diverses transformations pendant toute la durée de leur croissance, il est mis en réserve avec une sage économie dans les organes pour servir à la nutrition de nouveaux individus de la même espèce.

Lorsque j'ai fait connaître les propriétés de l'acide pectique, il m'a semblé qu'il avait de l'analogie avec la matière gélatineuse des fruits. M. Vauquelin n'a point trouvé de différence entre ces deux substances dans un mémoire sur l'acide pectique et la racine de carotte, dans lequel on trouve des assertions erronées qui font voir que cet habile chimiste n'a pas vu par lui-même tous les faits qui y sont mentionnés. Toutefois on ne peut disconvenir que l'acide pectique ne soit à peu près insoluble dans l'eau, tandis que la gelée muqueuse des fruits qui n'est point acide se trouve abondamment dissoute dans leurs sucs. Ces deux corps ne sont donc point identiques.

Avant de commencer l'étude des propriétés du principe gélatineux des fruits, et pour m'y préparer, j'ai cru devoir préalablement faire quelques expériences sur le jus de groseille.

Expériences sur le jus de groseille.

Le jus de groseille (Ribes rubrum) a déjà fait l'objet des recherches de beaucoup d'observateurs, parmi lesquels on peut citer MM. Proust, John, Henry, Guibourt, Payen, Berard, etc.; mais ces chimistes ne sont point d'accord entr'eux sur la nature de la substance gélatineuse qu'il renferme. Des groseilles rouges entières ont été soumises à l'action graduée d'une presse dans un double sac de toile ; il en est sorti un liquide limpide qui s'est comporté ainsi qu'il suit avec les réactifs.

Les acides minéraux, même après un long séjour, n'ont troublé en aucune manière la transparence de ce jus : il ne contient donc point de caséum ni de matière glutineuse ou albumineuse que l'on a supposé gratuitement dans tous les fruits. L'infusion de galles n'en trouble point non plus la transparence, parce que la matière azotée particulière qu'il contient forme avec le tannin une combinaison très-soluble dans les acides affaiblis ; mais si on sature préalablement le suc avec de l'ammoniaque, le tannin y produit alors un dépôt assez abondant qui paraît entraîner en partie la matière gélatineuse, car la liqueur surnageante n'est plus que faiblement précipitée en gelée par l'alcool.

Le jus de groseille saturé d'ammoniaque et abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures ne change point

d'état. Si dans cette liqueur on verse du chlorure de calcium ou un acide minéral, ils n'y produisent aucun changement remarquable et il ne s'en sépare aucun indice de gelée, preuve évidente que le jus de groseille ne contient point d'acide pectique. Mais ce suc récent se comporte d'une tout autre manière avec les alcalis fixes et les terres alcalines. Si on le sature avec de la potasse et qu'on y verse ensuite un acide, celui-ci en sépare aussitôt une masse transparente, volumineuse et insoluble d'acide pectique.

Le jus de groseille rouge saturé partiellement par la potasse ou par son carbonate et abandonné à lui-même se prend bientôt en une seule masse de gelée, laquelle, égouttée sur un linge, laisse passer une liqueur presque incolore qui n'est pas du tout coagulée par l'alcool. Cette masse de gelée est du pectate de potasse ; redissoute dans l'eau chaude elle donne avec les acides un coagulum excessivement abondant d'acide pectique : d'où il paraît résulter que celui-ci est le produit du plus léger contact de la potasse ou de son carbonate sur le principe gélatineux des fruits.

Si on sature en partie ou en totalité du jus de groseille avec un peu d'hydrate de chaux, la liqueur ne tarde point à se prendre en une masse de gelée transparente et tremblante qui se moule sur le vase. Cette gelée, qui paraît être du pectate de chaux, est insoluble dans l'eau bouillante et dans l'ammoniaque, mais elle se dissout à l'aide de la chaleur dans le carbonate de soude en laissant du carbonate de chaux.

Le jus de groseille saturé par du carbonate de chaux ou du carbonate de magnésie à l'aide d'une douce cha-

eur se fige aussi en refroidissant en une seule masse de gelée homogène.

L'eau de baryte forme instantanément dans ce jus un magma gélatineux d'un blanc mat extrêmement abondant. Le nitrate de baryte le coagule, peu de temps après le mélange, en une masse de gêlée transparente.

Le jus de groseille surchargé par la chaleur de sulfate de soude ou de chlorure de sodium, conserve sa liquidité et fournit par le refroidissement des cristaux de ces sels sans qu'il se produise la moindre trace de gelée qui est aisément obtenue comme on le sait avec le sucre.

Le chlorure de calcium, le sulfate de chaux, le sulfate d'alumine, le silicate de potasse, n'occasionnent point de changement appréciable dans le jus de groseille.

Le sulfate de fer peroxidé n'y produit non plus aucun trouble, même lorsqu'on ajoute de la potasse au mélange.

Le sublimé corrosif y forme un léger précipité qui paraît être dû à la matière azotée.

Le nitrate d'argent, l'acétate de chaux, convertissent à la longue le jus de groseille en gelée.

L'acétate de plomb y détermine un magma abondant, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

L'oxalate d'ammoniaque y forme un léger sédiment d'oxalate de chaux.

Les sucs des autres fruits, tels que les prunes, les pommes et les abricots, essayés de la même manière, m'ont donné à peu près les mêmes résultats.

De la matière azotée contenue dans le jus de groseille.

Fabroni a supposé dans tous les sucs fermentescibles la présence de la substance végéto-animale trouvée par Beccari dans la farine de froment, mais il n'a fait aucune expérience décisive pour justifier son opinion, qui ne me paraît pas fondée, du moins pour tous les fruits.

Si après avoir précipité par l'alcool le principe gélatineux du jus de groseille on évapore la liqueur alcoolique, il en résulte un résidu syrupeux qui contient la matière azotée, le principe sucré et les acides libres.

Ce résidu, traité à différentes reprises par l'alcool rectifié, laisse la matière azotée impure, attirant l'humidité, fournissant après sa combustion une grande quantité de potasse et dont la solution aqueuse produit avec l'infusion de galles un précipité qui disparaît par un peu de vinaigre distillé.

Si on sature avec de la craie la liqueur syrupeuse suffisamment étendue d'eau, la matière animale se dépose en grande partie en même temps que les sels terreux, et la liqueur surnageante contenant le principe sucré n'est plus que médiocrement précipitée par le tannin.

L'ammoniaque sépare aussi cette matière animale du liquide syrupeux en y produisant un dépôt soluble dans les acides. Ce dépôt bien lavé produit du carbonate d'ammoniaque à la distillation et laisse un charbon difficile à incinérer qui fournit une cendre presque entièrement formée de phosphate de chaux. Mais cette matière animale n'est point entièrement précipitée par l'ammoniaque, car en versant de l'infusion de galles dans la liqueur

bien neutre, séparée du précipité, il s'en forme un second qui se redissout dans l'acide acétique affaibli. De la fibrine macérée dans cette liqueur s'est emparée du tannin, et par l'évaporation à siccité on a obtenu la matière azotée, mais il paraît qu'elle n'était pas encore exempte d'impuretés et surtout d'acide acétique.

Je n'insisterai pas davantage sur cette matière qui a besoin d'être examinée de nouveau, mais je ne dois pas passer sous silence un fait remarquable que m'a offert le liquide syrupeux bien privé, ainsi que je l'ai dit, de la matière gélatineuse par l'alcool. Étendu convenablement avec de l'eau, il a donné une liqueur limpide, laquelle, abandonnée pendant plusieurs jours à une température de 20°, n'a point subi la fermentation; cependant il semblait renfermer les élémens nécessaires pour la produire : savoir, la matière azotée et le principe sucré. J'y ai fait dissoudre du sucre, et le mélange est resté comme auparavant dans la plus parfaite indifférence. Je me suis décidé à partager cette liqueur sucrée en deux parties égales, et j'ai ajouté à l'une d'elles de la matière gélatineuse non azotée; alors la fermentation s'est établie rapidement et a donné une liqueur enivrante, tandis que l'autre moitié de la liqueur privée de matière gélatineuse est restée dans l'inaction. Il résulte de cette expérience que la matière azotée des groseilles privée du principe gélatineux, perd la faculté d'exciter la fermentation du sucre, et que la réunion de ces deux substances devient nécessaire pour l'effectuer; ce qui est d'autant plus digne de remarque, que le principe gélatineux ne produit aucune effervescence vineuse avec le sucre.

De la fermentation du jus de groseille.

Afin de pouvoir comparer les principes contenus dans le jus de groseille récent avec ceux qui se séparent après la fermentation, je me suis procuré du jus de groseilles rouges, lequel en sortant de la presse était limpide, et s'est maintenu tel, jusqu'à ce que le mouvement fermentatif a commencé à se manifester (1). Alors s'est déposé successivement un sédiment très-divisé, qui a été séparé immédiatement après la fermentation par le moyen du filtre. La liqueur vineuse claire abandonnée à elle-même pendant deux jours, a fourni un second dépôt plus considérable que le premier et d'un aspect tout différent ; bien lavés l'un et l'autre, ils ont été examinés chacun séparément.

Le premier de ces dépôts a donné à la distillation une grande quantité de carbonate d'ammoniaque et de l'hydrosulfate de cet alcali. Dans son état humide il est insoluble dans l'eau, dans les acides, et à peine dans les alcalis caustiques. Il m'a offert d'ailleurs toutes les propriétés que M. Thenard a attribuées au ferment. Si on compare cette

(1) Suivant M. Thenard, le suc de groseille est troublé par du ferment qu'il tient en suspension ; mais ce trouble est plutôt dû à des débris pulpeux du fruit. J'ai cependant eu occasion d'observer que le suc de groseilles blanches, dans une maturité très-avancée, laissait déposer une gelée diaphane, ayant tout-à-fait l'aspect de l'acide pectique, mais qui n'en était pas, car, dissoute dans un peu d'eau ammoniacale, elle n'était point précipitée par les acides.

matière animale avec celle de la lie de vin, on trouve des différences très-notables, car celle-ci est aisément soluble dans les alcalis les plus affaiblis, ce qui n'a point lieu avec l'autre. J'avais supposé que cette différence pouvait provenir d'une plus grande proportion de phosphate de chaux dans le ferment de groseille, puisqu'il m'a donné après sa combustion le sixième de son poids de ce sel terreux; mais ayant voulu les séparer par l'acide hydrochlorique, le résidu ne s'est pas mieux dissous dans les alcalis. Au reste M. Gay-Lussac avait déjà annoncé que le ferment n'est point une substance identique.

Le second dépôt formé dans le jus de groseille n'était point dans un aussi grand état de division que le premier. Il avait un aspect gélatineux et rougissait le papier de tournesol après de nombreux lavages. Mis en ébullition avec de l'eau il ne lui a rien fourni de remarquable, et la liqueur ne s'est point prise en gelée en refroidissant. Traité avec de l'eau aiguisée d'ammoniaque, il s'y est dissous en grande partie, et de l'eau de chaux versée dans la liqueur en a séparé une gelée considérable de pectate de chaux. A la distillation il a fourni un produit moins ammoniacal que le premier dépôt et le résidu charbonneux brûlé a laissé une cendre blanche presque entièrement formée de phosphate de chaux. Il paraît donc que ce second dépôt était formé en grande partie d'acide pectique uni à de la matière azotée semblable à celle qui s'est séparée la première pendant la fermentation du jus de groseille. Mais ce dernier, après avoir donné naissance aux deux dépôts insolubles dont nous venons de parler, contenait encore de la matière azotée, qui m'a semblé identique avec celle que contient le jus

récent, car, comme lui, étant saturé par l'ammoniaque, il était précipité par l'infusion de galle.

J'ai cru remarquer dans le jus de groseille fermenté plus de matière azotée que dans le jus récent; mais de nouvelles recherches sont nécessaires pour admettre ou rejeter une semblable opinion. Elle me rappelle l'hypothèse de M. Astier d'après laquelle *le ferment est considéré comme une matière vivante formée d'animalcules qu'il suppose être les instrumens dont la nature se sert pour opérer la décomposition du sucre*. Ce qui paraît certain, c'est que le jus de groseille fermenté n'a plus d'action sur le sucre ; et cependant, si on l'expose à l'air, il s'altère peu à peu et se couvre d'une pellicule blanche, qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève. C'est à ce qu'il paraît une production organisée, ou si l'on veut une *existence d'essai* (1) que l'on rencontre souvent à la surface du vin en vidange, à laquelle on a donné le nom de fleur du vin. Or cette production recueillie et délayée avec de l'eau et du sucre le fait fermenter comme le meilleur ferment. Au reste il m'est bien démontré que ce dernier est, comme l'alcool et l'acide carbonique, un produit de la fermentation, laquelle paraît aussi détruire entièrement le principe gélatineux en le transformant en partie en acide pectique.

Examen des propriétés du principe gélatineux des fruits.

On connaît depuis long-temps l'existence d'une matière gélatineuse dans les fruits, mais on est peu d'accord

---

(1) Expression de M. Bory de Saint-Vincent.

sur ses propriétés. Vauquelin qui l'a rencontrée dans la casse et le tamarin a cru dans ces derniers temps qu'elle ne différait pas de l'acide pectique. John au contraire l'a supposée identique avec la bassorine. M. Guibourt a donné le nom de grossuline à un produit qu'il a obtenu du jus de groseille fermenté (1) ; mais comme il est le résultat manifeste d'une altération, on ne sera point surpris de son peu de ressemblance avec le principe dont je vais exposer les propriétés.

Le principe gélatineux peut être séparé de tous les fruits par le moyen de l'alcool qui le précipite sous la forme d'une gelée. Ainsi obtenu du jus de groseille nouvellement exprimé, il est peu considérable. si on a voulu ménager l'alcool ; mais en abandonnant à lui-même le mélange pendant un ou deux jours, toute la matière muqueuse se coagule en une masse de gelée tremblante qui ne demande plus qu'à être exprimée graduellement et bien lavée avec de l'alcool affaibli pour fournir le principe gélatineux dans un état de pureté suffisant.

Desséché il est en fragmens membraneux demi-transparens qui ressemblent à de la colle de poisson.

Ainsi desséché et plongé dans environ cent fois son poids d'eau froide, il s'y gonfle excessivement, à peu près comme la bassorine, et finit par s'y dissoudre complètement en donnant une masse de gelée homogène ayant l'aspect de l'empois, mais ne donnant aucune réaction bleue avec l'iode, et ayant une consistance assez ferme pour qu'elle ne puisse tomber en renversant le vase. En

---

(1) *Journal de Chimie médicale*, n° 1.

augmentant la quantité de l'eau froide et après une légère action, la dissolution offre encore une consistance épaisse mucilagineuse, analogue au mucus animal et dont l'aspect légèrement opalin paraît être dû à la présence d'une petite quantité de matière grasse.

L'eau à la température de l'ébullition paraît avoir moins d'action sur cette matière desséchée que l'eau froide. Elle se dissout aussi jusqu'à un certain point dans l'alcool très-affaibli bouillant, quoiqu'elle soit précipitée en gelée par ce liquide froid.

Le principe muqueux ou gélatineux des fruits bien purifié à l'alcool est fade et insipide et ne rougit point le tournesol. Il n'a point à beaucoup près les propriétés collantes de la gomme arabique.

Sa dissolution dans l'eau n'éprouve aucun changement de la part des acides et de l'ammoniaque; mais une des propriétés les plus saillantes de ce corps, c'est d'être transformé en totalité et instantanément en acide pectique sous l'influence de la plus légère trace d'un alcali fixe ou d'une base alcalino-terreuse.

Que l'on ajoute un acide quelconque à la dissolution aqueuse de ce corps muqueux, il n'en résultera absolument aucun effet. Un léger excès de potasse ou de soude ne produira point non plus de changement apparent, quoiqu'il s'en soit fait un très-remarquable, car en versant ensuite un acide dans ce dernier mélange, il sera coagulé en une seule masse transparente d'acide pectique.

Si au lieu d'ajouter un petit excès de potasse ou de soude dans la dissolution du principe gélatineux on en verse un plus grand excès, alors toute la matière mu-

queuse se précipite aussitôt à l'état de sous-pectate alcalin.

Le carbonate de potasse transforme aussi cette matière en acide pectique ; mais le carbonate de soude ainsi que l'ammoniaque concentrée n'ont point cette propriété.

L'eau de chaux en excès précipite entièrement la matière muqueuse en flocons gélatineux insolubles, lesquels, lavés avec de l'eau acidulée, puis traités par l'eau bouillante, s'y dissolvent en partie, et un peu d'ammoniaque complète la dissolution. En ajoutant ensuite un acide à ce mélange, il se forme un dépôt gélatineux ; d'où il paraît que l'eau de chaux peut aussi convertir, du moins en partie, le principe gélatineux en acide pectique.

Si à la dissolution du principe gélatineux des fruits on ajoute un peu d'ammoniaque et qu'ensuite on y verse du chlorure de calcium, il se forme un précipité mucilagineux qui disparaît par l'addition d'un acide affaibli.

L'eau de baryte précipite entièrement la solution de la matière muqueuse en une gelée abondante de pectate de baryte. Le nitrate de baryte y produit aussi une gelée aussi considérable que la précédente, mais elle en diffère en ce qu'elle est entièrement soluble dans l'acide nitrique affaibli.

La solution de la même matière mise en ébullition avec de la magnésie caustique n'est point coagulée ; mais en l'évaporant jusqu'à siccité et traitant le résidu par l'acide hydrochlorique, il reste une matière gélatineuse qui est de l'acide pectique.

Le principe gélatineux des fruits n'est point précipité par le chlorure de calcium, l'acétate de chaux, le sulfate de chaux, le carbonate acide de chaux, le sulfate d'alu-

mine ; il en est de même avec les chlorures de mercure, de platine et d'étain, le nitrate d'argent, le silicate de potasse, le sulfate de sel protoxidé, le sulfate de zinc, l'acétate de manganèse, l'émétique, le chromate de potasse ; mais il est précipité en masses gélatineuses solubles dans l'acide nitrique affaibli par les sels solubles de baryte et de strontiane, l'acétate de plomb, le nitrate de cuivre, les nitrates de mercure, le sulfate de nickel, l'hydrochlorate de cobalt.

Le sulfate de fer peroxidé et le sulfate de glucine y produisent aussi des masses de gelée solubles dans un petit excès du précipitant ; mais il n'est point affecté par l'infusion de galle.

Ce principe gélatineux, ainsi que la matière azotée des groseilles, ne peuvent, dans leur état d'isolement, déterminer la fermentation du sucre ; mais elle a lieu dès qu'ils sont réunis. En faisant fondre du sucre dans la solution du principe gélatineux, il en résulte une gelée imparfaite qui finit par devenir filante.

A la distillation, le principe gélatineux fournit sans se fondre de l'huile empyreumatique et un produit acide rougissant fortement le tournesol, dans lequel je n'ai pu reconnaître la présence de l'ammoniaque. Il reste un charbon fort abondant, lequel laisse après sa combustion une cendre jaunâtre formée de carbonate de chaux, de sulfate de chaux, d'oxide de fer et de phosphate de chaux.

Traité par l'acide nitrique il fournit, comme l'acide pectique et la plupart des gommes, des acides mucique et oxalique, et à peine des traces de jaune amer.

L'acide hydrochlorique chauffé avec la dissolution de

cette matière muqueuse détermine une réaction qui fait prendre au mélange une belle couleur rouge, et il se forme une matière floconneuse de la même couleur insoluble dans l'ammoniaque.

D'après les propriétés que je viens d'exposer, on voit que le mucilage gélatineux des fruits ne peut être confondu avec un autre corps ; il faut donc le désigner par un nom spécifique ; celui de gelée ou de gélatine végétale ne peut lui convenir, puisqu'il a été appliqué par M. Berzélius à une substance azotée fort différente de celle que je viens de décrire ; comme cette dernière se présente dans ses diverses combinaisons sous l'aspect d'un coagulum gélatineux et que d'ailleurs on peut la transformer aisément en acide pectique, je propose de l'appeler *pectine*. J'ai constaté son existence dans les prunes, les pommes, les abricots et autres fruits ; mais après sa dessication elle a exigé quelquefois une immersion dans l'eau pendant quelques jours pour s'y dissoudre, ce qui est un indice d'impureté.

Le mucilage de graine de lin ainsi que la gomme adraganthe ne m'ont point offert les propriétés qui caractérisent la pectine. Puisque sous l'influence de la potasse ou de la chaux cette substance se transforme si aisément en acide pectique, on peut supposer que ce dernier est souvent un produit de l'opération ; mais on ne doutera point qu'il n'existe aussi tout formé dans plusieurs parties des plantes, car, suivant la judicieuse observation de Vauquelin, le développement des acides végétaux a, dans un grand nombre de cas, pour cause principale, la présence des alcalis. Au surplus j'ai déjà signalé l'existence du pectate de chaux dans quelques écorces, et en

soumettant la Ballota nigra ou fœtida à quelques essais, elle m'a fourni une grande quantité de pectate de potasse (1).

J'ai tout lieu de croire que la pectine ne diffère pas sensiblement du mucilage gélatineux qui suinte entre

---

(1) La ballote fétide croît abondamment sur le bord des chemins; son amertume est extrême; cependant elle ne figure point dans notre Matière médicale, quoique les habitans du Gotland s'en servent, dit-on, comme d'une panacée dans toutes leurs maladies. Cette plante m'a fourni :

Une matière très-amère, destructible par la chaleur;
Du pectate de potasse en grande quantité;
Du malate de potasse;
Du chlorure de potassium;
Du sulfate de potasse;
Une matière résineuse;
Et des phosphates de magnésie et de chaux.

Ce résultat ne doit point être considéré comme une analyse exacte, car je n'avais pour but dans cet examen que la recherche d'une matière anti-fébrile, analogue à la salicine. Quant à celle-ci, puisque l'occasion se présente, je dois dire qu'il me paraît moins convenable de l'employer contre la fièvre, à l'état de cristaux, que de faire usage tout simplement de la décoction des écorces qui la renferment, puisque d'abord on est bien sûr de les rencontrer toujours partout sans être falsifiées, et que d'ailleurs ces écorces contiennent aussi une petite quantité d'un principe tonique astringent et fébrifuge, placé fort à propos comme auxiliaire à côté de la salicine pour aider son action.

l'écorce et le corps ligneux, ou du cambium de Duhamel, matière première dans laquelle se développent les premiers linéamens de l'organisation végétale.

Sur *le Traitement métallurgique de la galène ;*

Par Mr P. Berthier.

La galène se trouve rarement pure dans les mines ; elle est habituellement accompagnée de gangues diverses, parmi lesquelles on doit distinguer, comme les plus importantes, le quarz, le sulfate de baryte, la pyrite pure ou arsenicale et la blende ; quelquefois les gangues étant mélangées en *parties séparées* d'un assez gros volume avec la galène, on peut les séparer assez exactement de celle-ci par la série d'opérations qui constituent ce qu'on appelle la *préparation mécanique*. Mais le plus souvent cette séparation ne peut s'opérer que d'une manière imparfaite, ou ne pourrait être obtenue qu'en perdant beaucoup de galène. Enfin il y a des cas où les gangues métallifères étant argentifères, tout comme le minerai de plomb, on est dans la nécessité de ne point chercher à les séparer de celui-ci. On a donc à traiter en grand tantôt de la galène à peu près pure, et tantôt de la galène mélangée avec une proportion plus ou moins grande de l'une ou de quelques-unes des gangues dont il a été fait mention. On voit, d'après cela, qu'il est important de connaître le rôle que jouent ces diverses substances. C'est ce que je me propose d'examiner dans cet article, en m'appuyant

sur les résultats de l'analyse que j'ai faite des principaux produits des mines de Conflans en Savoie, de Villefort (département de la Lozère), de Poulaouen (département du Finistère), d'Ems et d'Holzappel, dans le grand-duché du Rhin, et de Pongibaud (département du Puy-de-Dôme).

Je vais indiquer succinctement le mode de traitement que l'on pratique dans chacun de ces établissemens, et faire connaître la composition des produits les plus importans auxquels ce traitement donne naissance, et je m'arrêterai ensuite aux conséquences théoriques que l'on peut déduire des faits qui auront été exposés.

Conflans. — Le minerai que l'on traite à Conflans vient des mines de Pezey et de Macot; c'est de la galène presque pure et qui n'est mélangée que d'une petite quantité de pyrite et de sulfate de baryte. On le fond immédiatement au four à réverbère, et quand il a donné tout le plomb qu'on peut en obtenir par ce moyen, on repasse les scories au fourneau à manche. L'opération au four à réverbère dure 16 heures et se fait sur 1000 kil. de schlich. La matière est étendue sur la sole et on la grille pendant 5 heures à une chaleur faible et en la *retournant* trois fois pour amener toutes les parties au contact de l'air, puis on la chauffe pendant une heure ou deux assez fortement pour l'amener à l'état pâteux, afin que l'oxide et le sulfate de plomb qui se sont formés pendant le grillage réagissent sur la galène non décomposée et la désulfurent. Il en résulte du plomb d'œuvre très-riche en argent et mélangé de mattes plombeuses contenant quelques cent. de sulfure de fer, et une matte scoriforme sulfurée dans laquelle on a trouvé :

	(1)
Sulfure de plomb..........	0,56
Oxide de plomb..........	0,20
Plomb métallique..........	0,17
Sulfate de plomb...........	traces
Oxide de fer..............	0,06
Silice et sulfate de baryte....	0,01
	1,00

L'acide acétique bouillant en enlève tout l'oxide de plomb ; lorsqu'on la chauffe jusqu'à fusion dans un creuset, il s'en dégage du gaz sulfureux et elle se change en une matte métallique sans scories qui a tous les caractères du sous-sulfure de plomb, et qui est presque aussi ductile que du plomb pur à la partie inférieure. Elle donne à l'essai 0,68 de plomb et 0,0008 d'argent (1 once 2 gr. 16 grains au quintal, poids de marc), tandis que le plomb d'œuvre brut laisse, à la coupellation, 0,00212 de fin (3 onc. 3 gr. 10 grains au quintal). On peut considérer la matière scoriforme sulfurée qui reste dans le four à réverbère après la percée, soit comme un oxisulfure qu'une température plus élevée aurait décomposé, soit comme un mélange d'oxide et de sulfure n'ayant pas encore réagi l'un sur l'autre. Au lieu de déterminer cette réaction par un coup de feu suffisant pour mettre la matière en pleine fusion, on préfère la traiter alternativement par voie de réduction et d'oxidation. On la mêle avec du charbon et on la brasse pour réduire l'oxide de plomb, on grille le sulfure qui reste, etc. Ce traitement dure environ 5 heures. Enfin la matière ne fournissant plus de plomb par ce moyen, on y ajoute un

excès de charbon et on lui fait éprouver un violent coup de feu pendant une heure et demie. Les scories qui restent sur la sole sont noires, magnétiques et ressemblent à des scories de forge; elles sont composées de

	(2)
Silice	0,170
Oxide de plomb	0,160
Baryte	0,115
Protoxide de fer et fer métallique	0,535
Soufre	0,020
	1,000

Le soufre y est combiné avec du fer et en partie avec du plomb. La silice provient en grande partie de la sole et des parois du fourneau. Le fer est presque en totalité fourni par les outils qui se détériorent très-rapidement dans le travail. La baryte vient du sulfate.

Villefort. — Le minerai que l'on exploite aux environs de Villefort étant fort riche en argent, on ne le lave que très-imparfaitement pour ne rien perdre. Les schlichs donnent à l'essai 0,0028 à 0,0030 d'argent (4 onces ½ à 5 onces au quintal, poids de marc) et ne contiennent qu'environ 0,60 de galène; la gangue est composée, pour les trois quarts, de matières pierreuses, et pour l'autre quart, de pyrites mêlées d'un peu de blende. On traite les schlichs en les grillant au four à réverbère sans chercher à en extraire du plomb et en fondant ensuite la matière grillée au fourneau à manche avec addition de fond de coupelle. On n'opère que sur 650 kil. à la fois. On étend le schlich sur la sole du four à réverbère, on le chauffe au rouge pendant 7 heures, en l'agitant toutes

les demi-heures avec des râbles en fer, on le chauffe ensuite plus fortement pendant 5 heures en continuant à l'agiter, et enfin on le soumet pendant 3 ou 4 heures à une chaleur suffisante pour le mettre en pleine fusion en le brassant plus vivement encore qu'au commencement du travail. Quand il est complètement fondu, on le fait couler sur l'aire de la fonderie et on jette de l'eau dessus pour le solidifier. Il ne s'en sépare que très-peu de plomb. La matière grillée est scoriforme, d'un blond foncé, assez dure et d'apparence à peu près homogène; elle se compose essentiellement de sous-silicate et de sous-sulfate de plomb et ne retient que très-peu de sulfure. Deux échantillons, dont le premier a été analysé par M. l'ingénieur Levallois, ont donné :

	(3)	(4)
Sulfure de plomb......	0,045 —	0,000
Sulfate de plomb......	0,190 —	0,110
Oxide de plomb.......	0,510 —	0,613
Oxide de fer..........	0,102 —	0,090
Oxide de zinc.........	0,014 —	0,010
Chaux et magnésie.....	0,024 —	0,032
Alumine.............	0,005 —	0,005
Silice gélatineuse......	0,064 —	0,122
Sulfate de baryte.......	0,016 —	0,018
	0,970	1,000

Mais il paraît qu'habituellement la proportion du sulfate de plomb est moindre, et ne s'élève pas à plus de 0,08. Pendant tout le cours de l'opération, on a constamment pour but l'oxidation; tout l'art consiste à ne

pas la porter trop loin, afin qu'au moment où l'on pousse à fusion, il reste encore une quantité de galène suffisante pour réagir sur le sulfate de plomb et le changer en oxide. On a peine à croire, ainsi qu'on le prétend à Villefort, qu'il ne serait pas plus avantageux de donner le coup de feu plus tôt qu'on n'a coutume de le faire; car on conçoit qu'en saisissant le moment convenable, on pourrait obtenir du plomb métallique et une matière oxidée qui ne retiendrait presque pas de sulfate.

Le schlich grillé donne au fourneau à manche avec addition de fond de coupelle, du plomb presque sans mattes et des scories vitreuses d'un gris bleuâtre nuancé de brun, très-dures, bien fondues, qui, quand elles sont convenablement appauvries, ne renferment que 0,03 d'oxide de plomb environ; les scories riches et qui ont besoin d'être repassées au fourneau, sont composées, selon M. Levallois, de :

	(5)
Silice...............	0,408
Oxide de plomb......	0,088
Protoxide de fer......	0,270
Chaux..............	0,100
Baryte........... ..	0,076
Alumine............	0,038
Magnésie............	0,017
	0,997

La couche mince de matte qui surnage sur le bain de plomb renferme environ le tiers de son poids de sulfure de fer, 0,03 à 0,04 de sulfure de cuivre, une très-petite quantité de sulfure de zinc et de sulfure d'antimoine et

beaucoup de sulfure de plomb mélangé de plomb. Elle est fort riche en argent.

Poulaouen. — Dans la fonderie de Poulaouen on fond des minerais que l'on exploite sur le lieu même et qui donnent à l'essai 0,64 de plomb et 0,0004 d'argent (5 gros 20 gr. au quintal ancien), et d'autres qui viennent du Huelgoeth et qui par l'essai produisent 0,55 de plomb et 0,00115 d'argent (1 once 6 gr. 52 grains au quintal). On traite ces minerais au four à réverbère, tantôt par un procédé analogue à celui de Conflans, tantôt par le procédé dit *viennois*. Quand on suit la méthode de Conflans, les charges se composent de 800 kilogr. de minerai de Poulaouen et 500 kil. de minerai du Huelgoeth. On étend cette charge sur la sole, on la chauffe graduellement pendant 16 heures en l'agitant presque continuellement et on coule de temps à autre le plomb qui s'en sépare. La chaleur est d'abord maintenue au rouge-brun. La première percée se fait au bout de 7 heures; le plomb qu'elle produit contient 0,00175 d'argent (2 onc. 6 gr. 30 grains au quintal). Après cela on élève successivement la température en alimentant fréquemment la grille et en jetant des bûches dans le fourneau même sur le minerai; le charbon que laissent ces bûches agit en même temps comme réductif. Le plomb de la dernière coulée ne contient que 0,00085 d'argent (1 once 2 gr. 65 grains au quintal). Le bain de plomb est toujours recouvert d'une couche très-mince de mattes riches : on enlève ces mattes avec un ringard, dès qu'elles sont solidifiées, et on les jette immédiatement dans le fourneau; elles sont presque toujours mélangées de plomb et de scories. Deux échantillons ont donné à l'analyse :

	(6)		(7)
Sulfure de plomb.....	0,625	—	0,552
Sulfure de cuivre.....	0,040	—	0,004
Sulfure de fer........	0,015	—	0,038
Sulfure de zinc........	0,000	—	0,110
Plomb métallique.....	0,320	—	0,000
Scories.............	0,000	—	0,296
	1,000		1,000

A la fin de l'opération, il reste sur la sole du fourneau des scories que l'on désigne sous le nom de *crasses blanches*, et que l'on repasse au fourneau à manche avec diverses autres matières plombeuses. Ces scories sont à demi fondues, bulleuses, à cassure unie et matte, d'un gris très-foncé et mélangées çà et là de lamelles de sulfure de plomb. Elles font gelée avec les acides. Terme moyen elles donnent à l'essai 0,39 de plomb et 0,0002 d'argent (2 gros 41 gr. au quintal ancien). Un échantillon a été trouvé composé de :

	(8)
Silice................	0,240
Oxide de plomb........	0,300
Oxide de zinc..........	0,270
Oxide de fer...........	0,120
Sulfure de plomb.......	0,040
Sulfate de plomb.......	0,030
	1,000

Il est probable que le zinc ne s'y trouve pas ordinairement en aussi grande proportion.

Lorsqu'on opère par le procédé viennois, on mêle en-

semble 200 kil. de minerai de Poulaouen, 80 kil. de *terres rouges* argentifères venant du Huelgoeth, 20 kil. de fond de coupelle et 70 kil. de vieille féraille. On étend le tout sur l'aire d'un four à réverbère particulièrement destiné à cet usage; on ferme les portes, on chauffe graduellement jusqu'à faire entrer la matière en pleine fusion, et dès que cela a lieu, ordinairement après 4 heures de feu, on ouvre le trou de percée pour faire la coulée. On obtient du plomb d'œuvre très-riche, des mattes ferreuses et des scories dites *mattes oxidées*, qui ne retiennent généralement que très-peu de plomb. On a trouvé dans les mattes :

	(9)
Proto-sulfure de fer........	0,91
Sulfure de plomb..........	0,09
Sulfure de cuivre..........	traces
	1,00

Quelquefois elles renferment une quantité notable de phosphore; cette substance provient des *terres rouges*, qui sont essentiellement composées de quarz et d'oxide de fer, mais qui contiennent en outre du phosphate de plomb, de la galène argentifère, de l'argent natif et de la blende.

Les scories dites *mattes oxidées* ressemblent à des scories de forges, et elles sont tantôt à cassure unie ou inégale, faiblement luisantes, tantôt entièrement cristallines et présentant à leur surface une multitude de cristaux prismatiques minces et allongés et très-éclatans. Elles sont presque toujours très-mélangées de mattes.

On en a analysé des échantillons choisis et purs, et on y a trouvé :

	Scorie compacte. (10)		Scorie cristalline. (11)
Silice................	0,295	—	0,356
Protoxide de fer.......	0,650	—	0,418
Oxide de zinc.........	0,010	—	0,200
Oxide de plomb.......	0,025	—	0,004
Alumine.............	0,010	—	0,010
Chaux..............	0,010	—	0,010
	1,000		0,998

Dans le procédé viennois tel qu'on le pratique à Poulaouen, la désulfuration de la galène s'effectue par l'action de l'oxide de plomb que renferment les fonds de coupelle, par l'action d'une partie de l'oxigène du peroxide de fer contenu dans les terres rouges, et qui est ramené au minimum d'oxidation, enfin et surtout par l'action de la féraille. La consommation de celle-ci est considérable, mais cela vient de ce qu'elle est en partie rouillée et de ce que le schlich est mélangé de pyrites. On prétend que le minerai du Huelgoeth est trop pauvre et trop impur pour qu'il soit possible de le traiter par ce procédé.

La méthode viennoise est, comme on le voit, fort simple et n'exige que peu de main-d'œuvre; mais elle occasione une consommation de combustible beaucoup plus grande que la méthode de Conflans, et elle n'est avantageuse que là où la féraille est à vil prix, le combustible commun et la main-d'œuvre fort chère.

On fond à la fois dans les fourneaux à manche des

matières plombeuses très-diverses; il en résulte des scories vitreuses, noires, de deux sortes : les unes riches, et que l'on repasse au fourneau, sont très-fluides et coulantes; les autres pauvres, et que l'on abandonne, sont visqueuses et s'attachent fortement aux ringards. Les unes et les autres, surtout les dernières, sont presque toujours mélangées d'une petite quantité de matte ferreuse. On les a trouvées composées comme il suit :

	Scorie riche. (12)		Scorie pauvre. (13)
Silice	0,352	—	0,348
Oxide de plomb	0,268	—	0,066
Protoxide de fer	0,200	—	0,350
Oxide de zinc	0,052	—	0,000
Alumine	0,046	—	0,048
Chaux	0,044	—	0,070
Matte ferreuse	0,022	—	0,090
	0,984		0,972

Ems. — Ems est située sur la rive droite du Rhin, entre Mayence et Coblentz. Le minerai qu'on exploite auprès de cette petite ville est une galène mélangée de beaucoup de blende. On la lave grossièrement et on la fond immédiatement au fourneau à manche, sans grillage préalable, mais avec addition d'une certaine quantité de fer métallique, et l'on chauffe au moyen du coke. On obtient du plomb d'œuvre, des mattes très-plombeuses et des scories. On grille les mattes et on les passe ensuite au fourneau à manche. De cette manière on en sépare beaucoup de plomb et il se forme de nou-

velles mattes très-riches en cuivre et que l'on traite c venablement pour en extraire ce métal. Les deux esp de mattes ont donné à l'analyse :

	1res mattes. (14)		2es mattes. (15)
Sulfure de plomb.......	0,450	—	0,231
Sulfure de cuivre.......	0,108	—	0,213
Sulfure de fer..........	0,417	—	0,406
Sulfure de zinc.........	0,025	—	0,150
Sulfure de manganèse...		—	traces
	1,000		1,000

Les scories riches et pauvres qui se produisent fourneau à manche sont toujours très-mélangées mattes, ce qui prouve que le travail n'est pas conc avec le soin convenable. Elles ont été trouvées com sées de :

	Scories riches. (16)		Scories pauvre (17)
Silice..............	0,234	—	0,232
Oxide de plomb......	0,028	—	0,020
Fer et oxide de fer...	0,392	—	0,418
Oxide de cuivre......	0,042	—	0,024
Oxide de zinc.......	0,114	—	0,068
Oxide de manganèse..	0,052	—	0,070
Alumine...........	0,014	—	0,034
Chaux.............	0,046	—	0,066
Magnésie..........	0,004	—	0,006
Soufre............	0,072	—	0,050
	0,998		0,988

Holzappel. — Les mines d'Holzappel sont peu éloignées d'Ems et de la vallée du Mein. Elles fournissent un minerai qui est extrêmement mélangé de blende. Cette blende est d'un brun clair et contient 0,07 de sulfure de fer ; elle n'est pas argentifère, mais comme elle se trouve mêlée en très-petites parties avec la galène, on est obligé d'en laisser beaucoup dans les schlichs. On traite ceux-ci de deux manières : 1° au four à réverbère, à peu près comme à Conflans ; 2° au fourneau à manche après les avoir grillés.

Après 12 heures de travail, il reste sur la sole du four à réverbère des scories qui sont analogues aux *crasses blanches* de Poulaouen, et que l'on passe au fourneau à manche. Ces scories sont très-contournées, mais compactes dans la cassure, homogènes, d'un gris foncé et mat ; on y voit seulement çà et là quelques particules de galène lamellaire. Elles sont composées de :

	(18)
Silice	0,100
Oxide de plomb	0,389
Sulfate de plomb	0,080
Oxide de zinc	0,305
Oxide de fer	0,056
Oxide de manganèse et alumine	0,020
Sulfure de plomb	0,050
	1,000

Quand on les traite par l'acide acétique, il se dissout une quantité d'oxide de plomb et d'oxide de zinc qui forme plus de la moitié de leur poids. Essayées avec 3 parties de flux noir, elles donnent 0,40 de plomb et il se dégage une

fumée de zinc très-considérable. Pendant la durée du vail, il s'attache aux ringards avec lesquels on rem minerai une matière scoriforme d'un gris noir, qu composée de :

	(20)
Silice et alumine......	0,024
Oxide de plomb.......	0,612
Sulfate de plomb......	0,044
Oxide de fer..........	0,160
Oxide de zinc.........	0,152
Soufre	0,018
	1,010

C'est du minerai qui se surcharge de fer en corr les outils et qui éprouvant le contact de l'air su grande surface, se grille presque complètement.

On traite au fourneau à manche le minerai le impur, parce qu'il ne donnerait pas de plomb au f réverbère. On commence par le griller en tas su aires entourées de murs, et on conduit le grillage d manière que la matière se ramollisse fortement et glomère vers la fin. La grande quantité de soufr contient la blende doit contribuer beaucoup à éle température. Les parties les mieux grillées sont en ceaux demi-fondus, bulleux, à cassure unie, matte blond un peu gris, et présentant çà et là quelqu mellcs de galène ; elles contiennent :

	(20)
Silice combinée..........	0,070
Oxide de plomb.........	0,360
Sulfate de plomb.........	0,190
Oxide de fer............	0,060
Oxide de zinc...........	0,270
Oxide de manganèse.......	0,020
Sulfure de plomb.........	0,030
	1,000

ssayées avec 2 parties de flux noir et 1 partie de
r, elles fondent facilement et donnent 0,49 de
b assez ductile. Le minerai grillé ordinaire est d'un
oncé, et renferme une plus grande proportion de
e non altérée. Le manganèse paraît provenir du fer
ique contenu dans les gangues.

ajoute aux schlichs grillés des scories de forge
nt l'office de fondant, et l'on obtient à la première
n au fourneau à manche des mattes très-plombeuses
l'on grille et que l'on fond de nouveau. Il en ré-
d'autres mattes que l'on traite de la même manière,
définitive on a des mattes très-riches en cuivre et
l'on traite pour en extraire ce dernier métal. Les
ières mattes sont d'un gris de plomb et à cassure
llaire, mais elles se ternissent promptement à l'air
viennent d'un gris bronzé. Les secondes mattes sont
peu bulleuses, remplies de très-petits cristaux et
gris passant à la couleur du bronze. Ces deux sortes
attes ont été trouvées composées de :

	1res mattes.		2es mattes.
	(21)		(22)
Sulfure de plomb......	0,724	—	0,567
Sulfure de cuivre.......	0,233	—	0,337
Sulfure de fer.........	0,036	—	0,052
Sulfure de zinc.........	traces	—	0,034
	0,993		0,990

La nature de ces mattes prouve que le minerai rei ferme habituellement des pyrites de cuivre, quoiqu'c n'en ait pas observé dans l'échantillon qui a été soum à l'analyse.

Les scories ne contiennent presque jamais que trè peu de plomb en combinaison, mais il s'y trouve tou jours des particules de mattes disséminées çà et là. L scories les plus pures et qui sont rejetées ont donné l'analyse :

	(23)
Silice	0,250
Oxide de plomb........	0,020
Oxide de cuivre........	0,010
Protoxide de fer......	0,270
Oxide de zinc..........	0,290
Oxide de manganèse. .	0,080
Chaux	0,042
Magnésie	0,010
Alumine.............	0,013
Soufre et perte........	0,015
	1,000

Elles sont d'un gris noir ou d'un noir grisâtre un p

métalloïde, à cassure grenue, presque unie et matte. Les acides forts les attaquent complètement avec dégagement sensible de gaz hydrogène sulfuré. Il y a des scories qui renferment jusqu'à 0,12 de plomb et 0,06 de cuivre; mais alors on y trouve près de 0,02 de soufre. Elles se forment quand le fourneau a une mauvaise allure et on est obligé de les refondre.

Le plomb d'œuvre d'Holzappel, quoique provenant d'un minerai très-chargé de zinc, ne contient pas une quantité notable de ce métal, car les abstrichs qui résultent de l'affinage n'en renferment pas. Ces abstrichs sont antimoniales, comme cela a toujours lieu avec les plombs qui sont extraits de la galène; on y trouva jusqu'à 0,23 d'oxide d'antimoine et en outre une petite quantité d'oxide de cuivre, etc.

Pontgibaud. — Les mines de Pontgibaud sont connues depuis un temps immémorial; il est certain qu'elles ont été exploitées par les Romains. Délaissées et reprises à différentes époques, elles avaient été totalement abandonnées au commencement de la révolution; mais M. le comte de Pontgibaud a entrepris de les remettre en valeur, il y a quelques années, et tout annonce que l'exploitation prospérera entre ses mains. Ces mines consistent en un très-grand nombre de filons qui traversent un terrain primitif immédiatement recouvert en différens points par des coulées basaltiques. Le minerai est une galène à facettes moyennes qui contient une proportion très-variable d'argent, et qui quelquefois est fort riche. Cette galène est accompagnée de pyrite de fer ordinaire, de mispickel, de blende, de sulfate de baryte et de quarz. On pourrait en séparer les gangues par un lavage

approprié ; mais comme ces gangues sont elles-mêmes argentifères, la préparation mécanique est conduite de manière à conserver le plus possible de pyrite et de blende et à n'expulser que des matières terreuses. On obtient des schlichs riches et des schlichs pauvres qui sont composés comme il suit :

	Schlich riche. (24)	Schlich pauvre. (25)
Galène................	0,500 —	0,300
Pyrite arsenicale.......	0,210 —	0,309
Blende................	0,120 —	0,180
Sulfate de baryte.......	0,150 —	0,174
Quarz.................	0,020 —	0,037
	1,000	1,000

Le premier, fondu avec 2 parties de flux noir, 1 partie de borax et 0,2 de fil de fer, donne 0,445 de plomb bien ductile sans matte ; il contient 0,0011 d'argent (1 once 6 gr. au quintal ancien) ; et le second 0,0007 (1 once 1 gr. au quintal). Ce que je désigne sous le nom de pyrite arsenicale est un mélange de pyrite ordinaire et de mispickel qui renferme 0,02 à 0,03 d'arsenic. Pour avoir une idée de la richesse relative en argent des gangues et de la galène, j'ai soumis au lavage à l'augette à main 100 grammes du premier schlich et je l'ai fractionné en trois produits : le premier, le plus léger et très-chargé de sulfate de baryte, pesait 24 gr. ; le second, contenant beaucoup de pyrite et de blende, pesait 26 gr., et le résidu dans lequel la galène dominait beaucoup pesait 50 gr. Chacun de ces produits, essayé pour argent, en a donné :

le premier, 0,0004 (5 gr. 9 grains), le second 0,0010 (1 once 5 gr.), et le troisième 0,0016 (2 onc. 4 gr. 36 grains). D'un autre côté, j'ai traité une certaine quantité du second schlich par de l'acide muriatique concentré et bouillant employé en grand excès afin de dissoudre toute la galène et la plus grande partie de la blende, et j'ai lavé le résidu d'abord à grande eau et ensuite avec de l'ammoniaque pour enlever l'argent qu'avait dû laisser la galène et qui, s'y trouvant à l'état de sulfure, devait avoir été transformé en chlorure. Le résidu a pesé 0,52 et a donné à l'essai 0,0005 d'argent (6 gros 29 gr. au quintal); d'où l'on voit qu'il contenait environ le tiers de l'argent que renfermait le schlich dont il provenait.

L'impureté de ces schlichs rendait leur traitement métallurgique très-embarrassant; mais M. Fournet, élève externe des plus distingués de l'École des Mines de Paris, à qui M. de Pontgibaud a confié la direction de son entreprise, est parvenu, comme on va le voir, après quelques tâtonnemens, à vaincre toutes les difficultés et à ne laisser que très-peu de plomb dans les matières rejetées. M. Fournet, sachant combien la chimie est propre à éclairer la marche du métallurgiste, a désiré connaître la composition de ses principaux produits, et il m'en a transmis une collection faite avec le plus grand soin. L'examen de cette collection pouvant être d'une grande utilité pour la science, je m'en suis occupé avec beaucoup d'intérêt. Elle était accompagnée de notes précises qui font bien connaître la méthode de traitement. Cette méthode consiste à désulfurer le minerai, le plus exactement possible, par un grillage opéré au four

à réverbère et à le fondre ensuite au fourneau à manche avec addition de féraille, ou de scories ferreuses, de matières calcaires et de spath fluor. On coupelle le plomb d'œuvre, on réduit les litharges et les abstrichs au fourneau écossais et enfin on passe au fourneau à manche les scories qui proviennent de cette réduction, ainsi que les fonds de coupelle.

On grille 1000 kilogr. de minerai à la fois. L'opération dure 10 heures; au bout de 9 heures, la matière commence à se ramollir; on la chauffe fortement pendant une heure. Quand le schlich est très-riche, il s'en écoule du plomb, mais celui dont l'analyse a été donnée plus haut n'en produit pas. Le schlich pauvre ne se ramollit pas du tout et reste à l'état de poudre d'un rouge sale. Ces deux schlichs grillés ont été trouvés composés de :

	Schlich riche.		Schlich pauvre.
	(26)		(27)
Oxide de plomb.........	0,526	—	0,169
Sulfure de plomb........	0,080	—	0,121
Oxide de fer............	0,130	—	0,213
Oxide de zinc...........	0,090	—	0,216
Acide arsénique..........	0,004	—	0,010
Sulfate de baryte.........	0,140	—	0,198
Silice.................	0,030	—	0,062
	1,000		0,989

La silice est en totalité à l'état de combinaison dans ces matières, et elle se sépare sous forme de gelée, quand on traite celles-ci par l'acide muriatique.

M. Fournet a essayé de chauffer le minerai riche

grillé, et au moment où il se trouve complètement ramolli, avec une certaine quantité de menu charbon pour voir s'il s'en séparerait du plomb, et il a observé qu'il s'en produit effectivement, mais que ce plomb reste disséminé en grenailles dans la masse scoriforme, et il a remarqué en outre qu'au premier coup de feu il se dégage en abondance des vapeurs de zinc qui brûlent avec une flamme éclatante dans le fourneau. Un échantillon de minerai ainsi traité, et dans lequel il ne restait pas de grenaille de plomb, a donné à l'analyse :

	(28)
Oxide de plomb..............	0,47
Oxide de fer un peu arséniaté....	0,22
Oxide de zinc................	0,08
Sulfate de baryte..............	0,16
Silice combinée..............	0,07
	1,00

Il ne contenait ni sulfate ni sulfure de plomb, mais on voit qu'il retenait une proportion considérable de zinc.

Pendant l'opération du grillage, il se dégage des vapeurs métalliques mêlées de menue poussière de minerai que le vent entraîne, et qui se condensent dans les cheminées à l'état pulvérulent. Cette matière est composée de :

	(29)
Sulfate de plomb.......	0,62
Oxide de plomb........	0,09
Acide arsenique........	0,02
Oxide de zinc..........	0,15
Oxide de fer et argile...	0,12
	1,00

Elle ne contient pas du tout d'oxide de plomb libre; celui qui n'est pas à l'état de sulfate est combiné avec l'acide arsenique.

Le minerai grillé est fondu au fourneau à manche avec du coke, et le travail est conduit de telle manière que la température soit peu élevée, et que néanmoins les scories soient bien fusibles. On atténue par là la volatilisation du plomb et sa dissémination en grenaille dans les scories. Aucun des mélanges que M. Fournet a essayés n'a produit de mattes; mais outre le plomb d'œuvre et les scories, on obtient ce que l'on appelle des *bonets* ou des *loups*, espèces de scories peu fusibles qui s'amassent peu à peu dans les angles du fourneau et qu'il faut en faire sortir de temps à autre à l'aide des ringards.

Le plomb d'œuvre est aigre, son grain est noir et mat; à la température rouge faible il est pâteux et il s'en sépare par liquation du plomb pur; il passe très-bien à la coupellation en grand et en petit. Il contient 0,00275 d'argent (5 onc. 3 gr. 14 grains au quintal ancien). Il renferme :

	(30)
Arsenic..............	0,010
Antimoine et soufre.....	0,001
	0,011

Le plus ordinairement les *lits de fusion* se composent de :

	(31)
Minerai riche grillé.......	0,620
Minerai pauvre grillé.....	0,034
Féraille.................	0,034
Scories calcaires..........	0,062
Scories déjà obtenues.....	0,250
	1,000

Les scories qui en résultent sont très-fusibles, cassantes à chaud et fument à l'air comme des mattes. Refroidies, elles sont compactes, d'un noir grisâtre, opaques, à cassure unie ou raboteuse et à grains un peu cristallins. On y distingue aisément des particules de blende qui y sont disséminées çà et là. Quand on les traite par l'acide muriatique, il ne se manifeste qu'une très-faible odeur d'hydrogène sulfuré, la dissolution renferme toute la baryte et le résidu se compose d'un mélange de silice gélatineuse et de blende un peu ferrugineuse couleur de café. L'analyse donne :

	(32)
Silice	0,200
Oxide de plomb	traces
Protoxide de fer	0,379
Baryte	0,175
Chaux	0,044
Alumine	0,100
Sulfure de zinc un peu ferrugineux.	0,102
	1,000

Les *bonets* qui accompagnent ces scories sont à peu près de même nature, mais renferment 0,25 de blende et quelquefois davantage. La blende ne se trouve qu'à l'état de mélange mécanique dans ces différentes matières; on remarque qu'elle s'accumule fréquemment des deux côtés du nez de la tuyère et un peu au-dessus, et l'on est quelquefois obligé de briser ce nez pendant le fondage, parce qu'il rétrécit tellement le fourneau que la charge ne peut plus descendre. C'est là d'ailleurs le seul embarras que la blende apporte dans le travail.

Le lit de fusion ayant été préparé avec

(33)	
0,502	de minerai riche grillé,
0,090	de minerai pauvre grillé,
0,064	de féraille,
0,050	de scories calcaires,
0,024	de spath fluor,
0,270	de scories déjà obtenues,
1,000	

on a eu des scories, dites *micacées*, qui se distinguent des précédentes par leur structure lamellaire et qui ressemblent à certaines scories de forges cristallines. Elles sont composées de :

	(34)
Silice et spath fluor................	0,230
Oxide de plomb..................	traces
Protoxide de fer..................	0,456
Baryte........................	0,120
Chaux........................	0,056
Alumine......................	0,048
Sulfure de zinc un peu ferrugineux..	0,090
	1,000

La présence du spath fluor augmente sensiblement la fusibilité. M. Fournet se propose de rechercher par l'expérience dans quelle proportion il est le plus convenable de l'employer.

Pendant la fusion du minerai grillé au fourneau à manche, il se produit des vapeurs épaisses qui se composent de sulfures et d'arseniures de plomb et de zinc,

et qui entraînent avec elles une certaine quantité de plomb en combinaison. Ces substances se condensent soit dans la partie supérieure du fourneau, soit dans la cheminée près du gueulard. Sur les morceaux de charbon froid que l'on introduit avec la charge, on observe souvent de la *galène régénérée* en masses cristallines ou en petits culots. La cadmie des cheminées est blanche et consiste en sulfate de plomb, mêlé d'une certaine quantité d'arseniate de plomb et d'oxide de zinc; elle contient 0,0004 d'argent (5 gr. 10 grains au quintal). On recueille en outre dans le fourneau un troisième produit qui est évidemment aussi le résultat de la condensation des vapeurs métalliques; c'est une poudre grosière, noire, pesante, qui se compose de menus débris de coke, de petits cristaux de galène, de grenaille de plomb, etc. Cette poudre se forme en telle abondance, que tous les deux ou trois jours il faut percer les ouvreaux pour la faire sortir, sans quoi le fourneau se trouverait obstrué. On la ramasse, on la lave, on la grille et on la refond ensuite avec divers autres produits plombifères. On trouve dans la poudre lavée :

	(35)
Plomb métallique...	0,30
Oxide de plomb......	0,06
Sulfure de plomb ...	0,31
Zinc métallique.....	0,23
Fer un peu sulfuré...	0,05
Charbon, etc.......	0,05
	1,00

Le plomb est pobablement un peu arsenifère. Cette

poudre donne à l'essai 0,50 de plomb ductile et seulement 0,0002 d'argent (2 gr. 40 grains au quintal). Sa pauvreté en argent prouve qu'elle ne peut devoir son son origine qu'à des vapeurs ; ces vapeurs se condensent dans les parties froides, à peu près comme cela a lieu dans l'*assiette de zinc* des fourneaux du Hartz, et les particules métalliques sont conservées et garanties de tout mélange par leur adhérence avec les débris du coke que l'on sait être d'une combustion fort difficile.

L'affinage du plomb d'œuvre donne à Pontgibaud, comme partout ailleurs, des *abzugs*, des *abstrichs*, des litharges impures, des litharges marchandes, des litharges riches en argent et des *fonds de coupelle*. Les *abzugs* surnagent le bain de plomb aussitôt qu'il est formé ; on les enlève avant de donner le vent ; c'est une matte de plomb un peu ferrugineuse. Lorsqu'on les traite par l'acide muriatique, tout se dissout, à l'exception de quelques centièmes de plomb et de débris de charbon. On a trouvé dans les abstrichs et les litharges impures :

	(36)		(37)
Oxide de plomb..............	0,892	—	0,980
Oxide d'antimoine arséniaté.....	0,058	—	0,011
Oxide de cuivre...............			traces
Oxide de fer..................	0,006	—	traces
Argile, etc...................	0,044	—	0,009
	1,000		1,000

Les litharges marchandes sont belles et ne retiennent pas d'arsenic. Elles ne donnent à l'essai que des traces d'argent. Les litharges riches sont celles que l'on re-

coupelle à la fin de l'opération : on y distingue visiblement des grenailles d'argent. La proportion de ce métal s'élève quelquefois à 0,005 (8 onc. au quintal); mais elle n'est communément que de 0,00125 (1 once 7 gr. 25 grains au quintal). Je me suis servi de ces litharges pour rechercher s'il se produit une quantité un peu notable d'oxide d'argent dans l'affinage. A cet effet, j'en ai traité 100 grammes par l'acide acétique pur et j'ai ajouté quelques gouttes d'acide muriatique à la dissolution; elle a louchi sur-le-champ, et au bout de quelque temps, il s'y est fait un dépôt de chlorure d'argent qui équivalait à 0,0002 de métal. Elle contenait donc de l'oxide d'argent, mais en quantité très-petite et qui ne dépasse pas beaucoup la quantité d'argent que les litharges ordinaires donnent à l'essai, d'où il paraît qu'il ne s'oxide guère plus d'argent à la fin qu'au commencement de la coupellation. La présence de l'oxide d'argent dans les litharges marchandes est d'ailleurs démontrée par plusieurs faits que l'on observe dans les arts; ainsi on sait que la céruse, faite au moyen de l'acide carbonique et de l'acétate de plomb, est argentifère, qu'il en est de même du sulfate de plomb que l'on prépare dans les ateliers de teinture avec l'alun et le même acétate, etc.

Les fumées qui se produisent pendant l'affinage varient aux diverses époques de l'opération. Pendant tout le temps de la production des abstrichs, ou bien lorsque l'on introduit de nouveau plomb dans le bain, elles sont blanches et contiennent beaucoup de sulfate et d'arseniate de plomb. On a trouvé dans la poussière blanche déposée sur les parois des murs hors du fourneau :

	(38)
Sulfate de plomb....	0,20
Arseniate de plomb..	0,10
Carbonate de plomb..	0,33
Argile.............	0,20
Carbonate de chaux..	0,17
	1,00

Elles ne donnent à l'essai que 0,0001 d'argent (1 gros 20 grains au quintal). Le carbonate de plomb vient de l'oxide qui s'est carbonaté dans l'atmosphère. Les fumées qui s'exhalent du bain pendant la formation des litharges marchandes sont du plomb pur qui s'oxide dans l'air et se dépose sur les corps froids, sous forme d'une poudre jaunâtre ou rougeâtre.

On réduit séparément les litharges et les abstrichs au fourneau écossais ; il en résulte du plomb et des scories riches que l'on repasse au fourneau à manche. Le plomb qui provient de la litharge est de bonne qualité et à peu près pur ; mais celui que donnent les abstrichs est très-aigre et ne pourrait pas être laminé. Il renferme 0,086 d'antimoine et d'arsenic, et la proportion de cette dernière substance y est telle qu'il en reste 0,004 en dissolution lorsque l'on traite le plomb par l'acide nitrique. Ce plomb renferme 0,0002 d'argent (2 gr. 40 grains au quintal).

Les scories que produisent les litharges sont d'un blanc sale, à cassure inégale et mate, et sont très-mélangées de grenailles de plomb. Les scories qui résultent de la réduction des abstrichs sont noires et vitreuses ; elles sont confusément mélangées de grenailles de plomb, de particules de mattes et de fragmens de charbon. Ces deux sortes de scories sont composées comme il suit :

	Scories de litharges. (39)		Scories d'Abstrichs. (40)
Silice............	0,220	—	0,387
Oxide de plomb....	0,356	—	0,160
Oxide de fer......	0,042	—	0,237
Chaux............	0,302	—	0,090
Magnésie.........	0,010	—	0,010
Alumine.........	0,052	—	0,116
	0,982		1,000

Les fumées qui se déposent sur le mur de poitrine du fourneau écossais sont pulvérulentes et d'un jaune pâle. Elles contiennent :

	(41)
Oxide de plomb......	0,868
Acide arsenique......	0,041
Acide sulfurique.....	0,023
Silice et argile.......	0,040
Carbonate de chaux...	0,028
	1,000

Fondues avec deux parties de flux noir, elles donnent 0,748 de plomb ; avec deux parties du même flux et un dixième de fer métallique, elles ne produisent que 0,69 de plomb ; mais il se forme en même temps une matte d'arsenio-sulfure. Elles ne contiennent qu'une trace d'argent.

On réduit les fonds de coupelle au fourneau à manche, en leur ajoutant comme fondant les deux tiers de leur poids de scories très-ferrugineuses. Le plomb qui en résulte est accompagné de nouvelles scories, dites *calcaires*, qui sont riches et qui servent de fondant pour le minerai

grillé. Ces scories sont flexibles et tenaces à chaud froidies, elles sont compactes, d'un noir grisâtre et dures. Elles donnent à l'analyse :

	(42)
Silice............	0,275
Oxide de plomb....	0,186
Protoxide de fer....	0,320
Chaux...........	0,130
Alumine..........	0,076
	0,987

L'acide muriatique ne les attaque pas complèten et laisse avec la silice gélatineuse environ 0,15 (substance de couleur olive pâle qu'on peut isoler silice par le moyen de la potasse caustique en dissolu et qui est composée à peu près de :

	(43)
Silice..................	0,60
Alumine et oxide de fer...	0,25
Chaux................	0,15
	1,00

Cette substance provient de la matière terreuse du de coupelle qui, ne séjournant pas assez long-temps d fourneau pour pouvoir se dissoudre en totalité da scories, y reste disséminée en particules inattaqu par les acides.

Les crasses qui sortent du fourneau écossais e proviennent de la réduction des litharges et des abst sont refondues au fourneau à manche sans aucune tion. Elles produisent du plomb très-aigre, des ma des scories que l'on juge suffisamment appauvr

qu'on rejette. Les mattes sont d'un gris-blanc bronzé peu éclatant, très-fragiles, à cassure cristalline, à grandes lames ou grenues. Elles contiennent :

	(44)
Proto-sulfure de fer.....	0,625
Sulfure de plomb......	0,055
Arseniure de fer.......	0,320
	1,000

L'arséniure de fer s'en sépare, et reste parfaitement pur, par l'action de l'acide muriatique concentré qui dissout les deux sulfures ; cet arseniure contient à peu près parties égales de fer et d'arsenic.

Les scories sont vitreuses et d'un noir grisâtre ; à chaud elles filent et sont très-flexibles. L'acide muriatique les attaque complètement et en sépare de la silice gélatineuse pure. Elles sont composées de :

	(45)
Silice..............	0,386
Oxide de plomb.....	0,074
Protoxide de fer......	0,284
Oxide de manganèse...	0,024
Chaux..............	0,128
Magnésie............	0,006
Alumine...........	0,082
	0,984

Elles ne contiennent que très-peu de débris de mattes.

Après cet exposé des faits, il nous sera facile de reconnaître quelle sorte d'action chimique exerce dans le traitement métallurgique de la galène chacune des gangues qui accompagnent le plus ordinairement cette sub-

tance, savoir : le quarz, le sulfate de baryte, la pyrite et la blende. Occupons-nous successivement de ces différentes gangues.

Quarz. — Lorsque le grillage se fait à une température très-basse, le quarz est inerte, et n'entre pas en combinaison avec les oxides qui se forment; mais quand, ainsi que cela a presque toujours lieu, la chaleur s'élève vers la fin de l'opération au point de ramollir la matière grillée ou même de la faire entrer en fusion pâteuse, il se produit des silicates, et le quarz est complètement désagrégé. La tendance qu'a cette substance à se combiner avec les bases, et surtout avec les bases fortes, fait qu'elle décompose en totalité ou en partie le sulfate de plomb, qui est un des résultats inévitables du grillage (3) (4) (20) (26) (27), et même le sulfate de baryte, quand le premier ne se trouve plus qu'en petite quantité (2). La silice se comporte donc, dans le grillage et dans le travail du four à réverbère, comme principe désulfurant et d'autant plus puissamment que l'acide sulfurique qu'elle met en liberté ne pouvant exister à l'état isolé, se décompose au moment où il prend naissance en acide sulfureux et en gaz oxigène, et agit comme oxidant très-énergique sur les sulfures qui n'ont pas été atteints par le grillage. L'action décomposante de la silice sur les sulfates est d'autant plus grande que la température est plus élevée, et elle est au contraire atténuée par la présence de bases libres suffisamment énergiques. Pendant le grillage, le sulfate de baryte reste intact, mais il n'en existe plus dans les *crasses blanches* (2) qui ont subi un feu violent et desquelles la plus grande partie du plomb a été séparée. Le sulfate de plomb est en moindre proportion

par rapport à l'oxide de plomb dans les minerais grillés et chauffés fortement au four à réverbère de Villefort (3) (4) et de Pontgibaud (26) (27) que dans le schlich grillé en tas d'Holzappel (20). La silice, lorsqu'elle n'est pas en excès, ne chasse du sulfate de plomb qu'une certaine portion de son acide, et le change seulement en sous-sel plus ou moins basique, qui reste combiné avec le sous-silicate formé, et qui peut même se fondre en une masse homogène avec ce sous-silicate; seulement le sulfate conserve d'autant moins d'acide que la température à laquelle on soumet la matière est plus élevée.

Lorsqu'un minerai est très-riche, on parvient aisément, et d'une manière aussi simple qu'avantageuse, à décomposer le sulfate de plomb qui se forme inévitablement dans le grillage, en faisant réagir la galène sur ce sel à la faveur d'une augmentation momentanée de température, ainsi que cela se pratique dans la méthode de Conflans; mais quand le minerai est très-mélangé de gangues sulfureuses, la décomposition du sulfate n'est pas facile à opérer, parce que si l'on donne trop tôt le coup de feu propre à faire naître les réactions, la matière se fond ou s'agglutine en une masse composée de sulfures et d'oxi-sulfures imbibés de plomb en grenailles, masse qui à cause de son état d'agglomération, ne se grille plus qu'avec une extrême lenteur; tandis que si, au contraire, on donne le coup de feu trop tard, il peut arriver que les sulfures ne se trouvent plus en quantité suffisante pour effectuer la décomposition du sulfate, et en second lieu parce que les oxides, qui sont le résultat du grillage, ayant tendance à se combiner avec les sulfures d'une part, et d'une autre part avec les sulfates, font obstacle à la réac-

tion réciproque de ces substances ; on ne peut donc réussi qu'en graduant la chaleur convenablement, et saisissan le moment propice pour chauffer jusqu'à ramollissement Mais on atteint plus sûrement son but, en grillant auss complètement que possible, à une température modérée et chauffant plus fortement ensuite, après avoir mêlé l matière avec du menu charbon, tel qu'on le ramass sur l'aire des halles : si l'on a soin de n'employer ce com bustible qu'à petites doses, il décompose l'acide sulfu rique, qu'il transforme en gaz acide sulfureux et en ga acide carbonique, sans réduire les oxides, et à plus fort raison sans donner naissance à des sulfures : si l'on e introduit une proportion surabondante pour décompose l'acide sulfurique, sans pourtant en mettre un gran excès, une partie des oxides se réduit, mais il ne se form pas de sulfures. M. Fournet a essayé ce procédé, mai principalement dans le but de se débarrasser du zinc ; i n'a pas réussi complètement sous ce dernier rapport. O conçoit, en effet, qu'il aurait fallu pour cela chauffer très fortement et employer une proportion considérable d charbon ; mais il s'est débarrassé complètement du sulfat de plomb (28). Si, après avoir grillé le minerai sans le ra mollir, on le mêlait avec du sable en poudre ou même ave un schlich très-quarzeux, au lieu de charbon, on par viendrait également à décomposer, sinon la totalité, d moins la plus grande partie du sulfate de plomb. Comm d'ailleurs la présence du quarz est nécessaire pour fondr au fourneau à manche les matières qui sortent du four à réverbère, il se pourrait qu'il y eût de l'avantage à em ployer ce moyen de désulfatisation pour des minerai très-mélangés de gangues.

La silice est l'élément électro-négatif de toutes les scories de fourneaux à manche; c'est elle qui dissout toutes les bases (fer, zinc, chaux, baryte, etc.) avec lesquelles l'oxide de plomb peut être mêlé, et qui par suite permet à ce dernier, plus réductible que les autres, de se transformer en métal. Mais néanmoins, comme elle a beaucoup d'affinité pour cet oxide, il faut remplir de certaines conditions pour que les scories ne retiennent pas de plomb et pour que celui-ci se réduise seul. Ces conditions se rapportent principalement au degré de chaleur des fourneaux et à l'état de saturation des silicates; dans tous les cas, les scories doivent être assez liquides pour qu'elles s'écoulent facilement et pour que le métal n'y reste pas disséminé en grenailles. Il y a évidemment économie à chauffer le moins possible, et cela procure en outre l'avantage d'atténuer la perte par volatilisation, perte qui est inévitable et qui peut être fort grande lorsque le grillage a été mal fait ou lorsque la gangue est très-zincifère. Quand rien ne s'y oppose, on doit donc opérer à basse température, mais alors l'oxide de plomb en présence des scories devient moins réductible que lorsqu'on chauffe fortement. Pour obvier à cet inconvénient, on doit composer les lits de fusion de telle sorte qu'il y ait une grande proportion de matières basiques propres à neutraliser l'action de la silice sur l'oxide de plomb. Ces matières basiques doivent être très-fondantes. Parmi celles dont le métallurgiste peut disposer, les plus énergiques sont la baryte et l'oxide de fer. Il y a cependant un terme de saturation que l'on ne peut pas dépasser sans de grands inconvéniens, parce que quand les scories sont trop basiques, elles deviennent ce que l'on

appelle *chaudes*, c'est-à-dire qu'ayant grande tendance à dissoudre les matières siliceuses, elles corrodent les parois des fourneaux et les détruisent très-rapidement. On voit, par les analyses (16) (23) (32) et (34), que les bonnes scories ne contiennent que 0,20 à 0,25 de silice. Lorsque la proportion de cette substance dépasse 0,30, les scories retiennent une proportion plus ou moins considérable de plomb (5) (13) (42) (45). Si les circonstances ne permettent pas de les rendre plus basiques, le seul moyen de les appauvrir consiste à les fondre dans des fourneaux élevés et sous l'influence d'une très-forte chaleur.

Des scories bien fusibles peuvent contenir en mélange mécanique une proportion considérable de matières infusibles sans perdre leur fluidité (32) (34).

Sulfate de baryte. — A la chaleur blanche, le sulfate de baryte est décomposé par le fer, le zinc et tous les métaux plus oxidables que le cuivre, ainsi que par les sulfures de ces métaux, avec formation d'oxi-sulfures, c'est-à-dire de composés qui renferment à la fois de la baryte, du sulfure de barium, de l'oxide et du sulfure du métal décomposant. Mais dans l'acte du grillage, tel qu'il se pratique en grand, cette réaction n'a pas lieu, puisqu'on retrouve la totalité du sulfate de baryte dans la matière grillée (26) (27). Dans le traitement par la méthode de Conflans, la décomposition du sulfate de baryte par les sulfures s'effectuerait probablement à la fin du travail, au moment où l'on donne le coup de feu pour ressuer les dernières scories dites *crasses blanches*, s'il ne se trouvait pas de silice dans le mélange; mais le quarz que renferment toujours les schlichs s'accumulant dans les ré-

sidus, et les matériaux argileux qui entrent dans la construction des fourneaux se détériorant très-rapidement, il arrive que les crasses blanches contiennent presque autant de silice que les scories de fourneaux à manche (2) (8), et c'est alors cette substance qui opère la décomposition du sulfate de baryte ; dès lors ce sel devient oxidant, et par suite désulfurant par l'acide sulfurique qu'il abandonne ; il est même probable que les sulfures, par leur affinité pour l'oxigène, secondent l'action décomposante de la silice. Quoi qu'il en soit, il ne reste pas de sulfate de baryte dans les crasses blanches (2).

La baryte est une base très-forte et un fondant puissant ; dans les fourneaux à manche, elle donne de la fluidité aux scories, et elle a pour effet de les appauvrir en mettant l'oxide de plomb à nu et en facilitant sa réduction par le charbon (32) (34). Sous ce double point de vue, la présence du sulfate de baryte est donc très-utile ; mais malheureusement ce sel en présence du charbon et des oxides métalliques, donne naissance à une certaine quantité de sulfures et augmente par conséquent la proportion des mattes. Néanmoins comme il contient peu de soufre et beaucoup de baryte, il est plutôt utile que nuisible quand il n'est pas en excès, et ce qui se passe à Pontgibaud prouve que, lorsque les grillages sont faits avec soin, un minerai surchargé de baryte peut ne donner que très-peu de mattes au fourneau à manche.

Pyrite. — La pyrite se grille très-aisément, et commence à brûler à une température très-peu élevée ; comme elle contient beaucoup de soufre, il se développe promptement beaucoup de chaleur, et la combustion se

préférable à celui-ci, en ce qu'il occasionerait un déchet moindre et qu'il diminuerait la production des plombs aigres qu'on est embarrassé de placer dans le commerce. Ce mode consisterait à employer l'action du fer métallique qui décompose aussi complètement l'arseniure de même que le sulfure, et, comme on sait, sans qu'on ait à craindre qu'un excès de fer puisse rester en combinaison avec le plomb. Mais après ce traitement, il faudrait encore avoir recours à l'affinage, car le fer n'enlève pas l'antimoine au plomb, ou du moins il ne le lui enlève qu'en partie en donnant naissance à un composé triple dont on ne peut pas séparer du plomb pur.

Blende. — La blende se comporte, dans le grillage, à peu près comme la pyrite, mais l'oxide de zinc qui en résulte ne joue pas à beaucoup près le même rôle que l'oxide de fer. Ces oxides sont à la vérité très-facilement réductibles l'un et l'autre, et les métaux qu'ils contiennent ont beaucoup d'affinité pour le soufre; mais le premier oxide a des affinités beaucoup moins fortes que le second, et n'est pas du tout fondant, et le zinc est très-volatil, tandis que le fer est absolument fixe. De là des différences considérables dans les effets produits par la blende et par la pyrite. Les silicates de zinc étant infusibles et diminuant beaucoup la fusibilité des composés dont ils font partie, il en résulte que les *crasses blanches* qui proviennent du traitement au four à réverbère des minerais très-blendeux retiennent une quantité de plomb beaucoup plus grande que celles qui sont produites par les minerais pyriteux (8) (18) (2). Néanmoins ce qui se passe à Poulaouen, dans le procédé viennois, prouve que quand il y a avec l'oxide de zinc une proportion

uffisante d'oxide de fer, les scories peuvent acquérir le
legré de liquidité nécessaire au four à réverbère, et ne
as retenir une quantité notable de plomb, si le travail
st convenablement conduit; c'est-à-dire si la chaleur est
orte et s'il peut se former des mattes, ce qui exige que
a désulfuration ne soit pas complète, que le fer soit
naintenu au minimum d'oxidation, etc. (11). Ce ré-
ultat est d'accord avec l'expérience directe qui apprend
ue les silicates de zinc, quoique infusibles par eux-
nêmes, peuvent former des combinaisons bien fusibles,
ion-seulement avec les silicates qui le sont isolément,
els que ceux à base de protoxide de fer, mais même
vec d'autres silicates qui supportent la plus forte cha-
eur des fourneaux d'essai sans entrer en pleine fusion,
ar exemple avec les silicates de chaux, de magnésie et
'alumine.

Dans le traitement des minerais blendeux au fourneau
manche, il se volatilise toujours beaucoup de zinc;
nais il en passe une certaine quantité, quelquefois
nême fort considérable, dans les mattes ou dans les
cories. Dans aucun cas, le plomb n'en retient la plus
etite trace. Lorsque le minerai est parfaitement grillé,
u lorsque, retenant encore du soufre, il contient beau-
oup de fer, on peut, en le fondant dans des fourneaux
n peu élevés et donnant une forte chaleur, en volati-
ser tout le zinc, et alors le soufre se trouve saturé par
plomb et par le fer. Cette méthode est effectivement
uivie dans quelques usines; par exemple au Hartz, où
on récolte le zinc par une disposition particulière (*l'as-
ette du zinc*); mais elle a plusieurs inconvéniens, et
articulièrement celui d'occasioner un déchet considé-

rable dans le plomb, qui est entraîné par le zinc, en proportion d'autant plus grande que la température est plus élevée. Sous tous les rapports, il y a avantage à fondre les minerais blendeux à la chaleur la plus faible possible et à ne les laisser séjourner que peu de temps dans le fourneau. Dans ce cas, la volatilisation du zinc est beaucoup moins considérable ; la plus grande partie de ce métal se partage entre les mattes et les scories, et quelquefois même il passe en totalité dans l'une ou l'autre seulement de ces matières. A Ems, il se partage (14) (15) (16) (17) ; mais il se concentre principalement dans les mattes ; cela paraît tenir à ce qu'il est introduit dans le fourneau à l'état de sulfure, puisque l'on fond le minerai sans grillage préalable, à ce que le fer n'est pas employé en très-grand excès, et surtout à ce que les fourneaux ne produisent qu'une chaleur peu élevée. A Pontgibaud, la portion de zinc qui ne se volatilise pas est tout entière combinée avec du soufre (32) (34), et constitue de véritables mattes, mais qui n'étant pas fusibles, restent disséminées en particules à peine discernables à l'œil nu dans les scories ; et, ce qui est digne d'attention, sans faire perdre à celles-ci leur fluidité, à moins que le sulfure ne s'y accumule en proportion très-considérable comme dans les *bonets*. Ce résultat et le succès qu'a obtenu M. Fournet dans le mode de traitement qu'il a introduit à Pontgibaud, tient à ce qu'il fond le minerai bien grillé à une température très-basse et à ce que ses scories sont sursaturées de bases (32) (34). La présence de la baryte est certainement ici très-favorable et contribue puissamment à séparer le plomb de la silice et à rendre la matière bien fusible.

L'affinité du fer pour le soufre est vaincue par l'affinité simultanée du zinc pour la même substance et du protoxide de fer pour la silice. Nul doute que si dans ces conditions on élevait la température des fourneaux, il se formerait des mattes ferreuses, sans que les scories perdissent de leur liquidité; mais alors, indépendamment de ce que la consommation du combustible augmenterait, tout le zinc se volatiliserait et il y aurait une perte de plomb considérable.

Nous voyons à Holzappel l'opposé de ce qui se passe à Pontgibaud; les mattes ne renferment presque pas de zinc (21) (22), et les scories en contiennent une très-grande proportion (23). Il n'aurait pas été possible de prévoir ce résultat à priori; il paraît dépendre de la présence du cuivre dont l'oxide est très-réductible et qui a beaucoup d'affinité pour le soufre, et de ce que la chaleur des fourneaux étant peu élevée comme à Pontgibaud, les oxides de zinc et de fer sont retenus par l'affinité de la silice qui n'est pas affaiblie, ainsi que cela a lieu à Pontgibaud, par la présence de la baryte. La composition des scories (23) apprend que les silicates de fer et de manganèse peuvent faire fondre une proportion très-considérable de silicate de zinc.

Les faits métallurgiques que présentent les minerais de plomb blendeux montrent que le sulfure de zinc produit dans les fourneaux des phénomènes divers et que des causes très-légères font beaucoup varier; mais qu'à l'aide de quelques tâtonnemens, on peut toujours parvenir à extraire sans de grandes difficultés la presque totalité du plomb que renferment ces minerais.

Lettre *de M.* Dumas *à M.* Ampère, *sur l'Isomérie* (1).

Je profite avec empressement de quelques instans de loisir, pour rédiger les observations que me suggèrent les opinions émises récemment au sujet de la composi-

---

(1) Dans la lettre que j'ai eu l'honneur d'écrire à M. Gay-Lussac, et qu'il a bien voulu insérer dans le dernier N° des Annales, il s'est glissé une erreur que je m'empresse de rectifier.

Une lecture rapide du Mémoire de M. Liebig, faite sans avoir le dessin de ses appareils sous les yeux, m'avait donné une idée fausse de sa méthode, qui au fond est semblable à celle que j'avais été conduit à adopter, en ce qui concerne le dosage de l'azote, quand ce corps entre en petites proportions dans les matières organiques. La différence qui existe entre nos deux moyens est donc surtout dans la manière d'opérer. J'ai été conduit à faire usage de celle que j'ai décrite, par suite de mes expériences sur l'or fulminant. Je le décomposais par l'oxide de cuivre pour mettre l'azote en liberté, et j'introduisais de la potasse dans l'appareil, pour détruire tout l'acide carbonique accidentel. Je compris que cette disposition s'appliquait d'elle-même aux analyses de matières azotées.

Il me reste à comparer la méthode réelle de M. Liebig et la mienne, que je ne nomme ainsi dans aucun intérêt de priorité, car c'est non-seulement à M. Liebig que sont dues les premières expériences et les premières vues au sujet de l'analyse des matières peu azotées, mais encore, et je le reconnais volontiers, ce sont les observations qu'il a émises l'an dernier sur nos analyses des alcalis organiques, qui m'ont conduit à chercher une méthode qui leur convînt. En comparant donc les deux dispositions d'appareil, la mienne me semble plus simple et plus sûre.

En effet, la potasse étant placée dans le tube même à décomposition, on est sûr que l'absorption de l'acide carbonique s'opère en entier. En mettant la potasse dans un bout de tube en verre ou dans une cuvette en plomb, on peut lui donner autant de surface qu'on veut. Enfin, l'air est parfaitement sec dans l'appareil, quand on mesure l'azote.

n des matières organiques. L'assentiment si complet e vous avez bien voulu donner à mes idées me fait ›érer qu'elles ne sont pas tout-à-fait dénuées de fonnent. Fort de votre autorité, je poursuivrai avec une uvelle ardeur les expériences dont je m'occupe sans àche sur cette branche si curieuse de la science. Elles ıt déjà assez nombreuses et assez concluantes, pour : laisser peu de doute sur la généralité du point de

---

M. Liebig emploie un appareil plus composé, et qui aut au moins six jointures au lieu de deux que le mien en ésente, quand même on supprimerait le tube à chlorure calcium, dont il fait usage. Quand il a terminé son ›érience, il fait passer de la potasse liquide dans le tube combustion, pour en absorber l'acide carbonique. Il nsuit que le gaz est sec dans la cloche, le tube à potasse le tube à chlorure de calcium, tandis qu'il est saturé de peur dans la boule et dans le tube à combustion. On urrait corriger l'erreur qui en résulte, car elle dépend s dimensions de l'espace vide du tube et de la boule, et la tension de la liqueur de potasse employée; mais mme ces élémens varient à chaque expérience, on serait traîné dans des épreuves longues et peu correctes si on ulait faire cette modification au procédé de M. Liebig.

Si cette circonstance, qui tend à augmenter le volume l'azote, n'a pas exercé d'influence dans les analyses, st peut-être parce que l'appareil renferme beaucoup ir, que le cuivre absorbe par suite plus d'oxigène que ns les appareils ordinaires, et que le volume apparent l'azote s'en trouve diminué.

Cette discussion approfondie ne paraîtra pas inutile aux rsonnes qui savent qu'en chimie l'exactitude des analyses pend uniquement aujourd'hui des procédés. Les instruens, les méthodes de calcul, les élémens de ces calculs x-mêmes sont si parfaits, que l'on approche de la vérité tant qu'on veut, quand on emploie des procédés abso- s et dégagés de toute cause d'erreur variable.

Dans l'appareil que j'ai indiqué, toutes les causes d'erur disparaissent, quand on remplit le tube d'azote avant xpérience. Si l'on se dispense de cette précaution, l'oxine de l'air absorbé par le cuivre diminue le volume aprent de l'azote de $\frac{1}{70}$ ou $\frac{1}{60}$. Cette précision suffit dans plupart des circonstances, et l'on n'a aucune autre erreur redouter.

vue que j'ai adopté, et il m'aurait bien mieux convenu d'attendre qu'elles fussent terminées pour entamer cette discussion. Mais il est difficile de reculer plus longtemps des explications que la lettre de M. Robiquet et les opinions émises par MM. Wöhler et Liebig ont rendu nécessaires.

Les idées que j'ai eu l'occasion d'avancer en fait de chimie organique se réduisent à ce que nous avons dit M. Boullay et moi sur les éthers et à ce que j'ai publié depuis sur l'oxamide et l'urée.

Nous avons considéré les éthers comme des sels hydratés ou anhydres analogues aux sels ammoniacaux.

J'ai dû définir l'oxamide et l'urée d'une autre manière, puisqu'elles manquent d'une grande quantité d'eau qui en se décomposant reproduit l'acide et la base dans lesquels ces corps se transforment.

Tous les chimistes savent que c'est M. Gay-Lussac qui a ouvert cette route nouvelle en montrant que l'éther et l'alcool peuvent se représenter par de l'eau et de l'hydrogène carboné, ce qui, à mon avis, est confirmé par tous les faits récemment observés. Qu'on le blâme, si on le trouve bon, d'avoir deviné il y a quinze ans, ce qui n'est prouvé que d'hier; l'histoire de la science saura l'absoudre.

M. Dulong est entré dans la même voie, par ses recherches sur l'acide oxalique.

M. Chevreul, en établissant que les corps gras peuvent être regardés comme des éthers anhydres et les éthers ordinaires comme des sels d'hydrogène carboné, a montré qu'il ne dédaignait pas ce genre de spéculation.

M. Faraday, dans ses recherches sur la naphtaline, adopte les mêmes principes.

M. Sérullas, en désignant sous le nom de sulfate d'éther ou de sulfate neutre d'hydrogène carboné le composé remarquable qu'il a découvert, s'est rangé parmi les chimistes qui adoptent cette classe d'idées.

M. Robiquet, en considérant les bases végétales, comme étant douées de l'alcalinité, en raison de l'ammoniaque qu'il y suppose tout formé, est entré dans le même système.

Une opinion qui se trouve appuyée de noms tels que

ceux que je viens de citer en dernier lieu doit être considérée comme ayant eu une apparence fort raisonnable.

Mais la découverte de l'isomérie, ayant introduit un principe nouveau dans la science, l'un de mes premiers soins, dès qu'il en fut question, a été de chercher quels étaient ses rapports avec la classe d'idées que j'avais adoptée. N'ayant rien vu qui ne fût d'accord avec ces idées elles-mêmes, je ne prévoyais pas qu'on pût en tirer aucune objection. MM. Liebig et Wöhler ayant envisagé l'isomérie autrement, je soumets aux chimistes les réflexions qu'elle m'a suggérées.

Il m'est impossible de comprendre que les molécules soient disposées au hasard dans une combinaison organique définie, et j'appelle ainsi toutes celles qui sont cristallisables, toutes celles qui sont volatiles et douées d'un point d'ébullition constant, toutes celles enfin qui, dépourvues de ces propriétés, les acquièrent par leur combinaison avec un corps bien défini. Si ces molécules ne sont point disposées au hasard, l'harmonie qui préside à leur arrangement peut, ce me semble, être prévue par l'analogie et démontrée par l'expérience.

M. Robiquet admet maintenant au contraire, dans tout composé de nature végétale, de l'oxigène, de l'hydrogène et du carbone unis ternairement sans prédisposition quelconque entre leurs molécules. C'est une opinion qui ne sera probablement préférée par aucun des chimistes déjà nombreux qui croient que l'électricité joue un grand rôle dans les combinaisons chimiques. L'une des premières et des plus importantes conséquences de la théorie électro-chimique, c'est en effet que les combinaisons ternaires admises autrefois doivent être ramenées à la forme des combinaisons salines.

La théorie électro-chimique rend si bien compte des phénomènes qui se présentent quand on essaie de séparer les divers élémens d'un corps très-compliqué, en le supposant formé de combinaisons binaires successives, qu'on a quelque peine à comprendre que l'arrangement moléculaire pût être différent.

Je prendrai comme exemple un sel double hydraté. L'eau se sépare la première et l'on a le sel double sec. On isole ensuite les deux sels. Dans chaque sel on sépare

en troisième lieu l'acide et la base. Enfin chaque acide et chaque base se résolvent en leurs élémens simples.

Je dis que la théorie électro-chimique explique aisément ces phénomènes. En effet, un composé binaire où les électricités seraient exactement saturées, se trouverait par là absolument impropre à toute combinaison nouvelle. S'il est capable d'en former, c'est que l'électricité de l'une des molécules surpasse celle de l'autre. La différence des deux électricités étant nécessairement un nombre plus faible que celui qui représente l'électricité de la molécule dominante, on conçoit que la combinaison de deux corps binaires sera plus faible que celle des corps simples qui les forment. En produisant de nouvelles combinaisons, les différences s'affaiblissent et il arrive un terme où elles peuvent être regardées comme nulles. Alors toute surcharge à la combinaison devient impossible.

Ainsi, l'oxigène étant négatif et se combinant au soufre, forme l'acide sulfurique qui conserve un excès d'électricité négative. Cet excès permet à l'acide de s'unir à l'alumine, et il reste encore un excès, moindre cependant, de l'électricité négative qui appartient à l'oxigène de l'acide. Cet excès s'affaiblit par l'union du sulfate d'alumine avec celui de potasse; il s'affaiblit encore par l'union du sel double avec l'eau.

En considérant cette progression, on voit que les effets d'une force tendant à détruire le composé pourront en dévoiler la nature. Car, appliquée avec ménagement, elle séparera les divers corps dans un ordre inverse de celui qu'ils ont suivi en entrant dans la formation de la molécule composée, c'est-à-dire, dans un ordre exactement en rapport avec la valeur des différences électriques qui mesurent leur affinité.

D'après cela, on voit que la pile, la chaleur, les réactifs chimiques, sont autant de moyens dont l'application ménagée et judicieuse permet d'établir le mode probable de combinaison des corps. De tous ces moyens la pile est le plus sûr, car elle défait le composé graduellement. Mais lorsque le composé ne conduit pas l'électricité, il faut recourir aux autres agens.

Telle est, ce me semble, la situation des chimistes re-

lativement aux matières organiques. L'usage de la pile leur est presque interdit par la nature de ces matières, et encore les ingénieux procédés de M. Becquerel permettent-ils d'espérer qu'elles ne seront pas toujours aussi réfractaires. Mais, en mettant la pile de côté, il leur reste l'emploi du feu et celui des agens chimiques, qui permettent de faire naître des réactions plus ou moins décisives.

En considérant les combinaisons organiques sous ce point de vue, on ne peut y voir que des composés binaires susceptibles de dédoublemens plus ou moins nombreux, suivant qu'ils correspondent aux sels hydratés, aux sels doubles, aux sels simples, etc. On objecte, il est vrai, que les matières organiques possèdent une physionomie particulière et qu'elles se comportent, en général, bien autrement que les matières minérales dans leurs réactions. Avec un peu d'attention, il est facile d'apercevoir au moins une des causes de ce mode spécial d'existence. Presque toutes les combinaisons de nature organique renferment du carbone à deux états. Pour prendre le cas le plus simple, celui d'un composé analogue à un sel ordinaire, on y trouve un acide oxigéné du carbone uni à un carbure d'hydrogène. Le carbone est donc à la fois positif dans l'acide et négatif dans la base. En recherchant quelles sont les combinaisons minérales qui présentent un tel phénomène, on en trouve bien peu. L'acide hyposulfureux, l'acide hypophosphoreux, en offriraient des exemples, en admettant avec vous que ce sont des sulfates ou sulfites d'hydrogène sulfuré, des phosphates ou phosphites d'hydrogène phosphoré. Or, ces acides nous offrent une étrangeté dans leurs caractères qui les distingue singulièrement de toutes les autres combinaisons minérales. L'hyponitrite d'ammoniaque serait encore dans le même cas ; mais il ne peut pas exister. Le nitrate d'ammoniaque enfin est une combinaison de ce genre et par sa décomposition facile au feu, par la nature des produits qu'il fournit, ce sel est loin de démentir la règle posée plus haut. Les composés qui possèdent un élément jouant à la fois le rôle positif et le rôle négatif ont donc une physionomie particulière, quel que soit le règne où on les rencontre.

Voyons maintenant à quels signes on peut reconnaître

la nature des combinaisons préexistantes dans un coı posé organique.

Si je cherche à généraliser les faits les mieux consl tés, je crois que ces signes doivent être surtout chı chés dans les réactions que la chaleur, les bases, l acides et l'eau peuvent produire. Je sens, à ce sujet, qı est nécessaire de détruire une opinion qui tend à s'éı blir, sur ma manière de représenter les substances org niques. Ce n'est point sur la composition élémenta seulement que je fonde leur formule. C'est une des do nées de la question sans doute et une donnée très-imp tante, mais elle ne sert à rien tant qu'on ne peut l'a puyer de phénomènes tirés de l'action du feu ou mie encore de celle des acides ou des bases dont en géné l'influence est d'une nature plus instructive.

Ainsi, l'action des acides, celle des bases, et celle de chaleur me portent à croire que dans les corps gras molécules ne sont pas unies au hasard, mais qu'elle sont prédisposées en groupes binaires tout prêts à forn des acides gras et du principe doux ou de l'éthal. Air les mêmes actions me conduisent à penser que les éth renferment de l'hydrogène carboné uni à des acides riés. Ainsi, le phénomène de la fermentation me po à admettre que dans le sucre les molécules sont d disposées sous forme d'acide carbonique et d'hydrog carboné. Qu'on ôte ces faits, et la composition élém taire isolée ne pourra rien apprendre, ou au moins de chose. L'analyse de la salicine, par exemple, fait que ce corps peut être représenté par de l'acide acétiq de l'hydrogène bi-carboné et de l'eau. On n'ira ceı pas en conclure que c'est là de l'éther acétique, puis sous aucune influence, il ne se développe ni acide acétiq ni alcool, ni aucun produit renfermant d'une mani vraisemblable de l'acide acétique ou de l'hydrogène boné.

Vous voyez, monsieur, que dans ma manière de l'isomérie est un phénomène parfaitement indifférer la question principale et qu'on ne saurait hésiter à tinguer l'éther acétique de la salicine, quoique leur co position soit la même. Je ne me serais même pas atter à une objection semblable de la part de M. Wöhler

mieux qu'un autre aurait dû remarquer que tout en admettant l'identité de composition de l'urée et du cyanite d'ammoniaque, l'action des bases et celle des acides sur l'urée me conduisaient à établir que ces deux corps n'étaient pas les mêmes, opinion qu'il a confirmée depuis.

Je vais plus loin. Dans l'opinion que j'adopte, l'isomérie est un phénomène nécessaire. Un exemple me servira de démonstration. On peut concevoir trois combinaisons au moins, qui ont la même formule que le peroxide de manganèse ; savoir :

Peroxide de manganèse $Mn\,O^2$;

Manganésate de protoxide de manganèse

$$Mn\,O + Mn\,O^3 = 2\,Mn\,O^2 ;$$

Permanganésate tribasique de sesquioxide de manganèse $Mn^3\,O^3 + Mn^2\,O^7 = 5\,Mn\,O^2$.

Un chimiste qui aurait ces trois composés entre les mains les traiterait par les bases et par les acides et il leur donnerait une composition conforme aux phénomènes qu'il aurait observés. C'est précisément la marche que je propose pour les substances organiques elles-mêmes.

Mais l'isomérie peut être envisagée sous un autre point de vue. On peut admettre l'existence de trois peroxides de manganèse, tous trois composés binaires et tous trois différens. Telles seraient les combinaisons

$$Mn^{\frac{1}{2}}\,O,\ Mn^3\,O^6,\ Mn^4\,O^8,$$

qui offrent tout autant de peroxides de manganèse différens de ceux qui précèdent, difficiles à représenter comme des sels et partant isomères par simple agglomération d'atomes.

Ceci posé, les isomères organiques se conçoivent facilement. Pour ceux qui ont même poids atomique, j'admets qu'ils sont produits par des combinaisons binaires différentes. Pour ceux qui ont des poids atomiques différens, on peut y voir les mêmes combinaisons plus ou moins condensées. L'acide tartrique et l'acide racémique pourraient appartenir à la première série ; l'acide gallique et l'acide ulmique à la seconde.

Quant à l'acide phosphorique et à l'acide pyrophosphorique, on peut regarder l'un des deux comme étant

le véritable acide hydrophosphorique de Davy et Dulong. On aurait ainsi :

$$Ph^2 O^5 + H^2 O = Ph^2 O^6 + H^2,$$

poids atomique, composition, tout serait identique.

Permettez-moi, monsieur, puisque l'occasion s'en présente, d'exposer ici quelques réflexions sur l'isomérie en général, sans leur donner plus d'importance qu'elles n'en méritent. Dans un sujet aussi neuf, qui oserait se flatter de tout comprendre.

On nomme isomères, les corps doués de même composition chimique apparente, et néanmoins pourvus de caractères qui permettent de les distinguer. Parfois ces caractères sont tellement nets, que les deux composés ne présentent plus la moindre analogie, quoique leur composition élémentaire soit certainement la même. Mais ce serait enfermer ce grand phénomène dans un cercle bien étroit, que d'en borner l'application à quelques occasions rares, et où il se montre avec plus d'intensité qu'à l'ordinaire. L'isomérie, comme toutes les grandes lois naturelles, loin de se présenter seulement dans quelques circonstances tranchées, peut revêtir une foule de nuances, et paraît capable d'atteindre tous les corps d'une manière plus ou moins profonde.

Les chimistes apprendront avec un vif intérêt que ce phénomène extraordinaire occupe vos méditations, et si je n'étais sûr que vous approuvez les idées que je m'en suis faites, je craindrais en les énonçant d'arrêter leur attention à la surface, quand on peut espérer que vous pénétrerez jusqu'au fond de cette question si grave. En attendant que vous nous appreniez en quoi peut consister le mouvement moléculaire qui occasione l'isomérie, je me contente d'admettre son existence.

Si l'on conçoit un corps quelconque doué d'un certain arrangement moléculaire qu'il soit possible de modifier d'une manière durable, on pourra lui imprimer par là des modifications isomériques plus ou moins profondes.

1°. L'augmentation de la cohésion, celle de la densité, celle de la dureté, un changement de forme cristalline sont, il me semble, les premiers indices de l'isomérie, les propriétés chimiques, le poids atomique restant d'ailleurs le même. Ainsi, le dimorphisme du soufre et celui

de tant d'autres corps, les propriétés nouvelles que la chaleur développe dans tant d'oxides sont pour moi les effets d'un commencement d'isomérie. Pour tous ces corps, et par exemple pour l'arragonite et le carbonate de chaux, nous pouvons dire, sans aller plus loin, que le composé chimique n'est pas altéré et qu'il y a seulement eu rapprochement entre ses molécules (1). Rien n'empêche donc que nous n'ayons deux sucres, deux alcools, deux acides acétiques dans ce degré d'altération. Cela m'est parfaitement indifférent, car ils offriront tous les propriétés fondamentales qui me servent de guide.

2°. Le mouvement moléculaire qui détermine les effets précédens venant à se continuer, nous aurons des corps doués encore du même poids atomique, mais pourvus de propriétés chimiques différentes. Ceux-ci ont éprouvé, je le pense, une véritable métamorphose, en ce sens que les groupes moléculaires dont leurs propres atomes sont formés ont subi une altération. Ils offrent, par suite, des réactions nouvelles. C'est là que se placent l'acide fulminique et l'acide cyanique; l'acide tartrique et l'acide racémique; l'acide phosphorique et l'acide pyro-phosphorique; etc. Si, comme je le pense, il y a là pour la plupart des cas un oxacide qui se transforme en hydracide, la question est délicate. Toutefois, comme les ressources de la science croissent avec les difficultés, je me persuade que nous ne serons pas long-temps sans la voir résoudre. Quant à ce qui concerne l'application des idées que je professe sur la composition des matières organiques, il est clair que l'embarras existe tout autant dans la chimie minérale que dans la chimie organique et que pour l'une comme pour l'autre ces idées permettent seules d'entrevoir le moyen d'en sortir.

3°. Portée à un degré plus fort, l'isomérie peut donner des corps doués de propriétés tellement distinctes que non seulement les caractères physiques et chimiques,

---

(1) Je cite ici l'arragonite et le carbonate de chaux, comme exemple, sans prétendre qu'ils appartiennent bien à ce groupe d'isomères. Je crois plutôt qu'il faut considérer l'un comme le sel de Davy et Dulong, et l'autre comme le carbonate ordinaire.

mais encore le poids de l'atome soient changés. Ces effets peuvent dépendre de deux causes au moins. Dans le premier cas l'atome admet un plus grand nombre d'atomes élémentaires ; c'est ce qui arrive pour les divers hydrogènes carbonés, pour l'acide gallique et l'ulmine, etc. Dans l'autre, l'arrangement des composans binaires éprouve des altérations évidentes ; c'est ce qui se voit dans la salicine et l'éther acétique, dans l'acide oxalovinique et l'acide succinique, dans l'oxamide et l'acide purpurique, dans l'urée et le cyanite d'ammoniaque, dans la mannite et le sucre de raisin, dans les nouveaux composés de MM. Wöhler et Liebig, etc. Ces exemples, loin de contrarier les idées que je défends, viennent à leur appui, puisque les propriétés des corps cités me montrent qu'ils sont formés de binaires différens, tout en ayant la même composition élémentaire.

En définitive, quand on compare les corps isomères de la seconde et de la troisième séries qui sont déjà connus, on voit que le poids d'atome reste le même ou se multiplie par un nombre simple ; que les propriétés chimiques sont ordinairement sans analogie ; que l'isomorphisme se présente dans un petit nombre de cas.

Puisque l'occasion s'en présente, je vais examiner si, comme le pense M. Robiquet, le chlore, le brôme et l'iode, satisfont aux conditions de l'isomérie. Leurs propriétés chimiques sont analogues ; ils sont isomorphes, mais ce n'est pas à ces signes qu'on peut se fier, on le voit bien. Le chlore, le brôme et l'iode, n'ont pas le même poids atomique ni des poids multiples, et jusqu'à présent ce caractère n'a manqué dans aucun isomère essayé sous ce rapport. Ces corps sont donc isomorphes et non point isomères, dans le sens que l'on attache maintenant au mot isomère.

Si M. Robiquet ne m'en avait pas donné l'exemple, je n'aurais pas essayé de soulever le voile discret dont M. Berzélius a couvert sa pensée, quand il s'est demandé si les corps simples eux-mêmes ne sont pas susceptibles d'isomérie. On a vu plus haut que je considère le dimorphisme du soufre comme un commencement d'isomérie, mais ce n'est pas là, je pense, ce que M. Berzélius a voulu dire. Pour l'entendre, si je ne me trompe, il suffit de

rappeler à l'attention des chimistes quelques faits dont la connaissance est déjà ancienne, mais que les expériences de M. Berzélius sur les métaux du platine sont venues augmenter en nombre et en autorité. Je veux parler de l'identité du poids atomique de beaucoup de corps simples. La liste suivante suffit pour montrer que ce n'est pas un simple hasard qui fait naître cette coïncidence.

	Zinc	403,22		Cobalt	368,99
	Yttrium	401,84		Nickel	369,67
½	Antimoine	403,22	½	Etain	367,64
½	Tellure	403,22		—	
2	Soufre	402,33		Cerium	574, 7
	—		½	Tantale	576, 8
	Platine	1233,26		—	
	Iridium	1233,26		Cuivre	395, 7
	—		½	Iode	394, 6
	Osmium	1244,21		—	
	Or	1243,01		Molybdène	598, 5
	—		½	Tungstène	596, 5
	Bismuth	1330,37		—	
2	Palladium	1331,68		Silicium	277, 4
	—		2	Bore	271, 9

Il serait facile de multiplier ces rapprochemens. Tout en admettant que parmi ces nombres il peut s'en trouver d'inexacts, quand on songe qu'ils ont tous été déterminés ou revus par M. Berzélius, on peut poser en fait que beaucoup de corps simples présentent la condition essentielle de l'isomérie, c'est-à-dire des poids d'atomes identiques ou multiples. Mais ce n'est là qu'une donnée vague qui ne mène à rien pour le moment. Je conçois que M. Berzélius n'ait pas voulu s'expliquer à ce sujet, bien qu'il ait dû être vivement frappé de l'analogie qui existe entre le platine et l'iridium d'une part et les acides tartarique et racémique de l'autre. Poids atomiques semblables, isomorphisme, propriétés chimiques analogues, même gisement; rien n'y manque. Le cobalt et le nickel, le molybdène et le tungstène, le silicium et le bore, le tellure et le soufre, offrent aussi de piquans rapprochemens.

Si je me suis trompé dans l'explication que je donne de la pensée de l'illustre chimiste suédois, je croirai cependant avoir rendu service à la science, en montrant tout l'intérêt qu'on met à connaître les idées qu'un phénomène aussi extraordinaire que celui de l'isomérie a pu suggérer à son esprit supérieur.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	757,72	+19,5	62	757,53	+21,0	45	757,30	+21,0	44	758,10	+15,5	65	+21,0	+14,0	Nuageux.	N. O.
2	757,90	+19,0	60	757,54	+23,0	52	757,24	+23,3	50	757,93	+17,8	62	+23,3	+11,0	Nuageux.	O.
3	759,56	+19,2	62	759,27	+23,7	51	759,24	+22,5	51	759,85	+17,0	80	+23,7	+12,2	Couvert.	S. O.
4	762,52	+20,9	55	762,62	+22,9	47	762,20	+22,5	46	762,80	+17,0	62	+24,5	+13,0	Nuages.	N. O.
5	762,63	+22,0	49	762,13	+24,0	45	761,57	+23,7	48	762,56	+19,5	62	+24,0	+12,2	Nuageux.	O.
6	763,70	+23,4	62	763,40	+26,3	50	762,83	+26,3	41	762,62	+21,0	62	+26,3	+14,0	Petits nuages.	N. E.
7	761,70	+24,5	61	761,27	+25,5	58	761,40	+28,5	48	760,40	+23,6	63	+28,5	+16,7	Nuageux.	N. E.
8	760,03	+25,3	80	759,65	+24,5	48	758,87	+27,8	44	758,91	+23,0	60	+29,5	+17,5	Nuages.	N. E.
9	758,88	+25,7	60	758,12	+27,5	51	757,12	+28,2	47	757,48	+22,7	50	+28,2	+17,5	Nuageux.	N.
10	756,20	+24,3	51	755,40	+27,3	50	754,00	+28,3	48	754,50	+18,4	68	+28,3	+15,5	Nuages et vapeurs	N. N. O
11	752,34	+17,0	88	752,01	+15,5	82	750,82	+21,5	61	750,26	+13,7	82	+21,5	+13,7	Couvert.	O.
12	749,20	+20,0	61	748,63	+23,3	50	748,00	+21,8	51	747,80	+16,5	72	+23,3	+13,0	Couvert.	S.
13	749,45	+20,0	60	749,62	+22,0	50	749,80	+22,7	50	750,74	+16,4	70	+22,7	+13,7	Très-nuageux.	S. S. O.
14	752,00	+20,3	60	752,40	+23,8	58	751,38	+24,0	50	751,84	+17,6	60	+24,5	+12,8	Nuageux.	S.
15	753,28	+22,2	64	753,74	+18,2	68	753,00	+22,2	64	753,24	+16,7	74	+22,2	+14,5	Pluie.	S. O.
16	754,20	+17,4	78	754,13	+21,3	62	754,16	+23,3	58	755,30	+16,3	68	+23,3	+14,8	Très-nuageux.	S.
17	756,27	+17,2	76	757,10	+19,5	70	757,37	+21,3	60	759,32	+16,7	70	+21,7	+14,2	Nuageux.	O.
18	759,38	+21,3	60	758,74	+21,6	58	758,23	+22,7	58	757,26	+15,9	70	+22,0	+15,0	Couvert.	S. O.
19	757,15	+20,2	65	757,02	+21,5	55	756,70	+22,8	50	756,46	+17,0	60	+22,8	+15,0	Très-nuageux.	S. O
20	755,37	+23,3	60	755,12	+23,0	54	754,85	+21,8	54	754,74	+16,5	62	+23,3	+12,5	Nuageux.	S. O.
21	754,67	+23,0	60	754,13	+24,9	55	752,74	+25,0	56	753,06	+16,9	82	+25,0	+14,7	Tres nuageux.	S S. O.
22	756,40	+19,5	60	756,00	+23,4	50	754,95	+21,5	42	754,64	+18,0	60	+23,3	+12,5	Très-nuageux.	O. S. O.
23	753,70	+17,5	80	753,67	+20,6	60	753,40	+20,5	60	751,76	+16,0	80	+20,6	+15,2	Couvert.	O. S. O.
24	751,00	+21,5	75	750,90	+24,5	68	751,45	+23,3	60	753,23	+17,5	72	+24,8	+17,3	Couvert.	S. O.
25	755,43	+24,5	54	755,02	+24,7	50	755,60	+24,2	50	756,74	+21,5	60	+24,7	+16,2	Grandes éclaircies.	S. O.
26	757,28	+18,3	86	757,05	+23,3	70	756,93	+25,3	60	758,18	+20,5	70	+26,0	+17,0	Nuageux.	N.
27	760,17	+22,2	70	760,04	+25,2	62	759,36	+25,0	56	7[illegible]0,36	+20,2	64	+2[illegible],5	+17,7	Nuageux.	N.
28	758,95	+23,3	66	758,32	+25,6	60	757,60	+27,3	50	757,53	+22,3	58	+27,3	+15,6	Très nuageux.	N. E.
29	757,80	+23,7	58	757,68	+25,2	50	757,47	+26,2	47	758,07	+22,7	60	+26,2	+15,7	Quelques nuages.	N. N. E.
30	758,26	+25,0	60	757,70	+26,3	53	757,00	+27,1	50	756,53	+23,7	60	+27,8	+17,0	Nuageux.	N. E.
31	755,60	+25,0	60	754,98	+26,8	50	754,05	+28,0	45	754,00	+2[illegible],7	60	+28,0	+17,5	Nuageux.	N. E.
1	760,08	+22,4	58	759,69	+25,1	50	759,07	+25,2	47	759,52	+19,7	64	+25,7	+14,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	753,86	+19,4	67	753,80	+21,1	61	753,43	+22,4	56	753,70	+20,3	69	+22,7	+13,9	Moyenn. du 11 au 20	Cour, 4,550
3	756,29	+22,1	66	756,01	+24,6	57	755,50	+24,9	53	755,91	+20,2	68	+25,5	+16,0	Moyenn. du 21 au 31	Terrasse, 4,190
	756,73	+21,5	64	756,50	+23,6	56	755,01	+24,2	52	756,36	+18,8	66	+24,7	+14,8	Moyennes du mois,	+19,7.

Sur *le Vanadium et ses propriétés*,

Par J. Berzélius.

Ce métal, découvert récemment par le professeur Sefstrom en examinant du fer provenant de la mine de Taberg dans le Smâland, a été trouvé depuis dans un minéral de Zimapan au Mexique, que l'on avait pris jusqu'à présent pour du chromate de plomb. Ce minéral avait été examiné en 1801 par Del Rio, qui, croyant y avoir découvert un nouveau métal, l'avait nommé *Erythronium*; mais il fut analysé après par Collet-Descotils qui déclara que le prétendu nouveau métal n'était autre chose que du chrôme. Del Rio, séduit par une autorité scientifique si respectable, crut à son erreur et le métal resta inconnu jusqu'à ce que Sefstrom eut le bonheur de le retrouver d'une manière aussi remarquable qu'inattendue. C'est M. Wohler qui a découvert à Berlin que le minéral de Zimapan contenait de l'acide vanadique et non de l'acide chromique.

Il reste encore à déterminer dans quelle forme et en quelle quantité le vanadium se présente dans la mine de fer de Taberg.

Sefstrom a décrit assez amplement la manière de retirer l'acide vanadique des scories provenant de l'affinage de la fonte de fer de la mine de Taberg, et quelles précautions l'on doit prendre pour le débarrasser de l'alumine, de la zircone et de l'acide phosphorique qui lui adhèrent fortement, pour que je puisse me contenter de renvoyer à sa dissertation. Mais l'acide silicique est re-

tenu avec encore plus de ténacité que tous ces corps par l'acide vanadique, et en quantité plus considérable. En combinaison avec lui, il se dissout dans les acides et dans les alcalis, et lorsqu'il est une fois séparé par l'action de l'acide vanadique, il se trouve par le lavage dans le même état de solubilité que s'il était précipité par l'eau du fluorure de silicium.

Il n'y a pas d'autre méthode pour séparer complètement l'acide silicique, que de dissoudre l'acide vanadique dans de l'acide sulfurique concentré, d'ajouter à cette dissolution de l'acide hydrofluorique et de chauffer; celui-ci s'évapore avec l'acide silicique, et par une chaleur plus forte, l'acide sulfurique lui-même en fait autant.

Vanadium réduit.

Si l'on essaie de réduire l'acide vanadique dans un creuset brasqué, on n'obtient, comme pour le titane et le tantale, qu'une masse agrégée faiblement sans être fondue, sur la surface de laquelle on remarque une petite quantité de vanadium réduit, tandis qu'intérieurement la masse n'est que de l'oxide. La réduction s'opère plus complètement si l'on interpose par couches, dans un creuset de porcelaine, des morceaux d'une égale grosseur d'acide vanadique fondu et de potassium, mais ce dernier en plus grande quantité, et que l'on chauffe sur une lampe à esprit de vin le creuset muni d'un couvercle. La réduction se fait en un clin d'œil, avec une grande rapidité. Lorsque le creuset est refroidi, on le jette dans un verre avec de l'eau; le potassium

en excès s'oxide et le vanadium se précipite en une poudre noire, pesante. Mais cette poudre ne donne pa plus d'idée de l'apparence du vanadium à l'état compacte que la poudre d'or précipitée par les sels oxidulés de fer n'en donne de l'apparence de l'or fondu ou battu. Au soleil le vanadium pulvérulent paraît brillant. Sous une forte pression, les traits qu'on forme sont métalliques et il prend l'apparence du graphite. Lorsqu'il commence à rougir, il s'enflamme et brûle, quoique pas très-vivement, en abandonnant un oxide noir, non fondu. Il conduit l'électricité, et avec le zinc devient fortement électro-négatif.

Henri Rose a, comme on sait, découvert que le titane s'obtient avec facilité à l'état métallique lorsque l'on chauffe le sel obtenu par la saturation du chlorure de titane avec du gaz ammoniaque sec. Une partie du titane reste, tandis qu'une autre partie du sel se sublime. Liebig a trouvé depuis que le titane est réduit plus complètement lorsque l'on dirige par un tube de verre rougi le gaz ammmoniaque avec la vapeur du chlorure de titane et d'ammoniaque. J'ai cherché à employer aussi cette méthode pour le vanadium, et elle a réussi au-delà de toute attente. Le chloride de vanadium, dont on parlera plus bas, fut mis dans une boule soufflée à un tube de verre dans laquelle on fit passer du gaz ammoniaque sec. Le gaz fut absorbé si avidement, que la masse s'échauffa et que le chloride se changea à la fin en un sel blanc. Pendant l'écoulement rapide du gaz ammoniaque, le tube contigu à la boule fut chauffé jusqu'au rouge au moyen d'une lampe à esprit de vin d'Argand, et la boule elle-même fut ensuite échauffée

avec une simple lampe à esprit de vin. La réduction commença aussitôt; des vapeurs de sel ammoniac traversèrent le tube rougi, et il s'y déposa avant l'endroit rougi une mince couche miroitante qui, par réflexion, ressemblait à de l'acier poli, mais qui était transparente en raison de son extrême minceur. Le fond de la boule n'avait pas le même éclat; mais lorsque la moitié supérieure eut été détachée, le vanadium s'y trouva réduit, avec une couleur presque semblable à celle de l'argent et avec un grand éclat, quoique pas entièrement uniforme. Dans le milieu il se trouva un peu de poudre noire qui était évidemment oxidée, et pouvait bien provenir de l'air ou de l'humidité que l'on n'avait pas entièrement exclus. Dans cet état, le vanadium a de la ressemblance avec le molybdène et de plus grands rapports qu'avec tout autre métal. Il n'a aucune ductilité et tombe en poudre aussitôt que l'on essaie de le séparer du verre. Il ne s'oxide pas dans l'air ni dans l'eau, mais avec le temps il perd successivement son éclat et prend un aspect rougeâtre. Il n'est pas dissous par l'acide sulfurique bouillant ni par les acides hydrochlorique et hydrofluorique, mais bien par l'acide nitrique et l'eau régale. La dissolution est d'un beau bleu foncé. Il n'est point non plus dissous par la potasse caustique bouillante, et il ne décompose pas, comme le silicium et le zirconium, à une chaleur rouge, les alcalis carbonatés. Il est réduit de ses dissolutions acides ou alcalines, au moyen du zinc, par la voie humide. Quant à la densité de ce métal, je ne le possédais pas sous une forme convenable ni en quantité suffisante pour la déterminer.

Combinaisons oxigénées du vanadium.

Le vanadium a trois degrés d'oxidation : un sous-oxide, un oxide et un acide. Entre les deux derniers, il existe des degrés d'oxidation apparens, mais qui ne sont que des combinaisons de l'oxide avec l'acide dans différens rapports.

Sous-oxide. — Il provient de la réduction de l'acide vanadique au moyen de l'hydrogène à la chaleur rouge. La réduction s'opère à une température plus basse, mais très-lentement. On obtient ce sous-oxide au mieux, lorsque l'on prend pour la réduction des morceaux d'acide vanadique fondu. Le sous-oxide qui se forme conserve la texture cristalline de l'acide; il est noir et d'un éclat demi-métallique. Ayant cherché à réduire l'acide vanadique avec l'hydrogène dans des tubes de porcelaine qui à la fin furent échauffés aussi fortement qu'il était possible dans un bon fourneau à vent, je n'obtins que du sous-oxide, et l'acide n'avait rien perdu de plus en poids que par la réduction dans une boule de verre sur la lampe à esprit de vin. Si l'on met dans un creuset brasqué de l'acide vanadique en gros morceaux et que l'on chauffe jusqu'au rouge, alors l'acide fondu coule dans le charbon ardent, et l'on trouve ensuite celui-ci couvert d'une masse un peu cristalline, à moitié métallique, d'un gris foncé, à laquelle on ne peut en aucune manière donner de l'agrégation, mais qui au contraire peut être broyée très-facilement en une poussière noire et fine. Cette substance n'est autre chose que du sous-oxide. Ce corps possède une propriété extraordinaire

pour les oxides, savoir, d'être bon conducteur de l'électricité et d'être à l'égard du zinc un électromoteur négatif plus puissant que le cuivre, l'argent, l'or et le platine; mais il faut pour cela qu'il se trouve à l'état d'une masse cohérente.

Par la chaleur, le sous-oxide s'enflamme et brûle comme de l'amadoue, en abandonnant un oxide noir. Il est infusible, même au feu de forge le plus violent, soutenu pendant une heure. Exposé à l'air, il commence à s'oxider après quelque temps sans que cela soit visible; mais si on le met dans l'eau, on s'en aperçoit à la couleur verte qu'elle prend, et cela arrive d'autant plus vite que la température à laquelle il a été réduit était plus basse. Du sous-oxide nouvellement réduit, placé dans l'eau, ne la colore pas aussi vite; mais pourtant on la voit bientôt verdir autour de l'oxide, parce que celui-ci se combine avec l'oxigène de l'air contenu dans l'eau. Il n'est point dissous par les acides et les alcalis; mais si on l'y laisse peu de temps, il se forme des combinaisons d'oxide vanadique avec l'acide ou l'alcali par la même raison que l'eau se colore. Les acides, même bouillans, ne l'attaquent pas, excepté l'acide nitrique, qui le dissout avec une couleur bleue en développant de l'oxide d'azote.

Oxide vanadique. — Cet oxide ne s'obtient pas pur comme l'oxide de molybdène, en chauffant le vanadiate d'ammoniaque; car il naît de là un mélange des trois oxides. On l'obtient au mieux par la voie sèche, en chauffant jusqu'au rouge, dans un vase dans lequel il ne peut s'oxider davantage, un mélange très-intime de 10 parties de sous-oxide avec 12 parties d'acide vanadique.

L'oxide ainsi préparé est noir, terreux et réuni en une masse, parce que l'acide vanadique se fond avant sa décomposition, et que l'oxide, au contraire, n'est fusible à aucune des températures que puisse supporter le verre. On obtient l'oxide hydraté par la voie humide en précipitant la dissolution d'un sel d'oxide vanadique, et mieux celle avec l'acide sulfurique, par le carbonate de soude que l'on ajoute en très-léger excès. Pour qu'il ne soit pas mêlé d'acide vanadique, il est nécessaire d'introduire dans la dissolution de l'oxide, avant sa précipitation, un peu d'hydrogène sulfuré, et ensuite de le dégager par une douce chaleur. On peut aussi dissoudre un peu de sucre dans le liquide et le chauffer; mais dans ce cas, il doit contenir de l'acide en excès. L'hydrate se précipite en une masse grise, légère, se déposant difficilement, et le fluide est décoloré. S'il est encore bleu, c'est que le sel n'est pas entièrement précipité; mais si, au contraire, il est brun, c'est qu'il contient du carbonate de soude en excès qui tient en dissolution un peu d'hydrate; et enfin, s'il est vert, c'est que le sel n'était pas libre de tout acide vanadique. Le précipité, pour être lavé, ne doit pas être mis en contact avec l'air, parce qu'aussitôt il commence à devenir brun et ensuite vert. Néanmoins, au moyen de l'appareil à laver que j'ai décrit il y a quelque temps et qui laisse toujours l'entonnoir rempli d'eau, on parvient à le laver sans oxidation. On décante ensuite l'eau qui recouvrait l'oxide, on presse le précipité avec les précautions convenables entre du papier absorbant, et on le dessèche dans le vide. Si l'on a évité toute oxidation, il aura conservé, après avoir été séché, sa couleur grise; autrement il brunit

légèrement. L'hydrate contient presque toujours une très-petite quantité d'acide carbonique, mais qui ne paraît pas essentielle à sa nature. Il ne se produit aucune effervescence par sa dissolution dans les acides, mais l'on remarque seulement à sa surface quelques bulles de gaz ; quelquefois aussi cela n'arrive pas. Lorsque l'hydrate est chauffé dans le vide, il donne de l'eau et devient noir comme l'oxide préparé par la voie humide. Placé sur du papier de tournesol humide faiblement rougi, il ne le colore ni en rouge plus foncé, ni ne le bleuit : ce dernier effet prouve que le précipité n'a retenu aucun alcali. Pourtant après quelques heures il paraît une rougeur qui provient alors d'une oxidation plus élevée, et de la formation d'acide vanadique.

L'oxide vanadique se combine aussi bien avec les bases qu'avec les acides. Avec les derniers, il forme des sels dont les dissolutions dans l'eau sont bleues. L'hydrate d'oxide de vanadium est plus facilement dissous par les acides que l'oxide rougi, qui finit cependant par disparaître complètement. L'oxide de vanadium forme avec les bases des sels que l'on peut appeler vanadinites. Il est dissous avec une couleur brune par les alcalis carbonatés. Cette dissolution consiste en un mélange d'un bicarbonate et d'un vanadinite d'alcali. Il est aussi dissous par les alcalis bicarbonatés ; mais cette dissolution est d'un bleu pâle, et paraît être un sel double d'alcali carbonaté neutre et d'oxide de vanadium carbonaté.

Acide vanadique. — On l'obtient en chauffant doucement le vanadiate d'ammoniaque (dont la préparation a été décrite par Sefstrom) dans un creuset ouvert, et en agitant fréquemment jusqu'à ce que la masse paraisse

d'un rouge sombre. La température ne doit pas aller jusqu'au rouge. Après le refroidissement, l'acide vanadique forme une poudre qui, d'après le degré de pulvérisation du sel ammoniacal, est d'un rouge de brique ou d'un jaune de rouille, et prend toujours par la pulvérisation une couleur de rouille d'autant plus claire qu'elle est plus fine. L'acide vanadique fond au commencement de la chaleur rouge, et l'on peut le chauffer fortement sans qu'il soit décomposé par la chaleur seule, pourvu qu'on ait le soin d'éviter le contact avec les corps capables de le réduire. Par le refroidissement, il se fige en une masse cristalline qui, dans le sens propre du mot, n'est qu'une agrégation de cristaux isolés et dans laquelle on rencontre par fois des cavités qui renferment de petits cristaux très-réguliers. Peu habile dans les recherches cristallographiques, je laisse à d'autres à déterminer leur forme. Au moment de cette cristallisation, il se dégage tant de chaleur que la masse, qui déjà auparavant avait cessé d'être rouge, le devient de nouveau; l'effet commence d'abord par la circonférence comme un anneau de feu, et se propage successivement jusqu'au milieu où il se maintient le plus long-temps; en outre, la masse se contracte très-visiblement, et après le refroidissement, elle se détache facilement du creuset. Elle est très-brillante, a une couleur rouge tirant sur l'orange, et ses bords minces sont jaunes et transparens. Si l'on fond l'acide avant qu'il ne soit entièrement oxidé, de façon qu'il contienne encore de l'oxide de vanadium, il ne se cristallise pas, comme on vient de le dire, mais au moment de la congélation il s'y produit des excroissances semblables à des choux-fleurs, et après le refroi-

dissement la masse est noire ; aussi ne peut-elle sortir du creuset. L'acide se comporte de la même manière lorsqu'il contient un oxide métallique. La cristallisation n'est point empêchée par une quantité très-faible d'oxide de vanadium ; mais la couleur de la masse figée est alors plus foncée et tirant sur le violet.

L'acide vanadique n'est ni conducteur de l'électricité, ni volatil ; il est insipide ; il rougit pourtant le papier de tournesol humide sur lequel on le place. Mêlé en poudre avec de l'eau, il s'y délaie en un lait jaune qui, comme l'eau argileuse, ne s'éclaircit que très-lentement. L'acide ainsi divisé en petites parties a, après avoir été séché, une couleur d'un beau jaune, entièrement comme l'hydrate d'oxide de fer formé sous l'eau par le fer métallique. Le fluide éclairci a une couleur jaune pure, est sans saveur, rougit le tournesol et ne laisse pas, après avoir été évaporé, un millième entier de son poids en acide vanadique. La plus grande partie de l'acide se dépose en anneaux autour du fluide en évaporation ; pourtant il se forme à la fin quelques petits cristaux jaunes. Ceux-ci ne sont point de l'acide vanadique, mais contiennent une combinaison de cet acide avec l'oxide de vanadium, formé par l'action réductrice de la poussière volant dans l'air et dont on ne peut empêcher l'accès pendant l'évaporation à l'air. Ces cristaux exposés à une chaleur rouge, donnent de l'eau et deviennent verts. Ils se dissolvent beaucoup plus facilement dans l'eau que l'acide vanadique.

Au reste, ni l'acide qui se dépose pendant l'évaporation sans cristalliser, ni la poudre jaune fine qui se sépare de l'acide par lévigation ne sont l'acide vanadique hy-

draté. L'un et l'autre, desséchés à une douce chaleur, ne perdent rien au rouge. Il est en général remarquable que, par la voie humide, l'acide vanadique n'a aucune disposition à cristalliser, tandis que, par la voie sèche, il la possède à un degré si élevé.

L'acide vanadique est insoluble dans l'alcool pur; mais il se dissout à un faible degré dans celui qui contient de l'eau.

Par la voie humide, il se réduit facilement en oxide, surtout lorsqu'il est combiné à un autre acide. L'acide nitreux lui-même s'oxide à ses dépens, car si l'on mêle de l'acide nitrique rouge fumant à une dissolution d'acide vanadique, le liquide deviendra bientôt bleu. En outre, il est réduit à l'état d'oxide par beaucoup de métaux, par les acides sulfureux, phosphoreux, oxalique, citrique et tartrique, par les sels oxidulés de plusieurs métaux, par le sucre, l'alcool, etc. L'acide vanadique, de même que les acides tungstique et molybdique, se comporte comme une base à l'égard des acides puissans, et forme une classe particulière de sels qui peuvent être nommés dans la nomenclature latine *salia hypervanadica*. Par conséquent il est dissous plus ou moins facilement par les acides. Sa dissolution dans l'acide hydrochlorique dissout l'or et le platine. Avec les bases, il forme des sels à différens degrés de saturation, dont la plus grande partie est plus ou moins soluble dans l'eau. D'après ce principe, il ne peut jamais être obtenu pur par la voie humide, car si l'on cherche à le séparer, on obtient, ou son sel basique avec un acide plus fort, ou un sel formé de la base existante avec un grand excès d'acide vana-

Au chalumeau, l'acide vanadique se comporte de la manière suivante : il se fond seul sur le charbon et se réduit dans la surface en contact avec ce corps, y pénètre et s'y fixe; mais la plus grande partie reste sur le charbon, et a la couleur et l'éclat du graphite. C'est du sous-oxide de vanadium ; il se dissout dans le borax et le phosphate d'ammoniaque et de soude, au feu d'oxidation, avec une couleur jaune qui au feu de réduction devient bientôt verte, comme pour le chrôme. Si le globule est très-coloré, il paraît brunâtre pendant qu'il est encore chaud, et la belle couleur verte ne se montre qu'après le refroidissement. La manière la plus sûre de le distinguer du chrôme consiste en ce que dans le feu d'oxidation la couleur se change en jaune, et que même, à mesure qu'on ajoute du fondant, le globule peut être entièrement soufflé sans couleur. L'acide fond avec le carbonate de soude et pénètre dans le charbon; même lorsque l'acide vanadique se trouve en excès, il ne se réduit pas de manière qu'on puisse en déduire un caractère, seulement le métal divisé en petites parties ou le sous-oxide est entraîné par lévigation avec le charbon.

Combinaisons entre l'acide vanadique et l'oxide de vanadium. — Le vanadium forme, comme le molybdène et le tungstène, des combinaisons entre son acide et son oxide, qui sont solubles dans l'eau et colorées les unes en pourpre, les autres en vert ou en orange. Elles se forment tantôt par une oxidation plus élevée de l'oxide dans l'air, tantôt par la réunion immédiate de l'acide et de l'oxide par la voie sèche ou humide.

Oxide de vanadium pourpré. — Il se forme par l'oxidation de l'oxide hydraté dans une bouteille fermée

où l'oxidation est par conséquent bornée. En versant ensuite de l'eau dessus, il en résulte un liquide d'un vert brun sale, qui est un mélange de cette combinaison avec la suivante; si on le porte sur le filtre avec l'oxide et que, lorsque le liquide s'est écoulé, l'on y verse de l'eau fraîche en petite quantité, on obtiendra peu à peu l'oxide pourpré, mais dissous. Le liquide qui filtre a alors une belle couleur pourpre foncée. On le reçoit dans une bouteille fermée qu'il doit remplir. Mais la moindre quantité d'air en contact avec lui change par l'oxidation sa couleur en vert, et plus tard en jaune. Lorsque l'eau ne se colore plus, cela peut arriver encore si, après avoir laissé quelque temps la masse en contact avec l'air, on l'arrose de nouveau. Cette combinaison pourprée paraît être un vanadiate basique d'oxide de vanadium.

Vanadiate neutre d'oxide de vanadium ou *oxide de vanadium vert*. — On l'obtient très-facilement par la voie humide, de deux manières. La première consiste à faire sécher l'oxide de vanadium hydraté en plein air, et à le mettre ensuite en digestion dans un vase fermé et peu spacieux avec assez d'eau pour qu'il en soit rempli. On obtient une dissolution verte si concentrée, qu'elle en est opaque; filtrée et évaporée dans le vide, elle a donné une masse noire, fendillée, nullement cristalline, se redissolvant parfaitement dans l'eau. L'autre méthode consiste à mêler la solution d'un sel d'oxide de vanadium tout-à-fait neutre avec la solution d'un vanadiate également neutre; il en résulte un précipité vert, et le fluide paraît d'un vert foncé. On obtient un précipité, parce que la combinaison est très-peu soluble dans l'eau contenant un sel; et même on peut précipiter du liquide la

plus grande partie de ce qu'il tient en dissolution en y dissolvant du sel ammoniac. Une dissolution de cette combinaison dans l'eau, assez étendue pour être transparente, a une très-belle couleur d'un vert de gazon. Elle est insoluble dans l'alcool anhydre, mais l'alcool de 0,86 au contraire se colore en vert. Une faible dose d'alcali rend la couleur un peu plus foncée, sans détruire la combinaison verte; si l'on ajoute plus d'alcali, il se fait un précipité brun; les alcalis fixes rendent le liquide d'un brun jaune et l'ammoniaque le décolore. Ces changemens n'arrivent pas instantanément; les alcalis carbonatés, en excès, décomposent la combinaison avec l'aide de la chaleur, et le liquide devient brun. Cette combinaison est fusible; on l'obtient fondue en mélangeant exactement et chauffant 1 partie de sous-oxide et 6 parties d'acide vanadique. La masse fondue est verte, et sa poudre se dissout successivement dans l'eau en un liquide vert opaque.

Bi-vanadiate d'oxide de vanadium. — On obtient ce sel en précipitant un sel d'oxide de vanadium neutre avec un bi-vanadiate d'alcali. Cette combinaison se comporte presque comme la précédente; sous la forme solide, elle a la même couleur; mais en dissolution, elle tire davantage sur le vert-jaune. Elle est peu soluble dans l'eau, et le sel ammoniac l'en précipite complètement.

Vanadiate orangé d'oxide de vanadium. — On l'obtient en laissant au contact de l'air les dissolutions des combinaisons précédentes; par l'absorption de l'oxigène, la couleur passe successivement du vert au jaune, et à la fin devient orange. Si la solution est très-étendue, il se forme de l'acide vanadique; mais si elle en ren-

ferme au-delà d'un pour cent de son poids, il se forme alors la combinaison ci-dessus indiquée, qui, évaporée à une douce chaleur, donne une masse faiblement cristallisée en cristaux légèrement jaunâtres ; elle se dissout de nouveau dans l'eau avec une couleur jaune-orange, et, soumise à l'action de la chaleur, elle perd son eau et devient verte. Une partie de cette combinaison peut être dissoute dans 22 $\frac{1}{2}$ parties d'eau ; elle est aussi beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide vanadique.

Poids de l'atome du vanadium, et composition de son oxide.

Le seul procédé pour déterminer le poids atomique du vanadium qui puisse être porté à un haut degré d'exactitude, consiste dans la réduction de l'acide vanadique en sous-oxide, en le faisant rougir dans l'hydrogène. La circonstance unique qui pourrait, dans ce procédé, conduire à une erreur considérable, serait que l'acide, tel qu'on l'obtient par la fusion, ne fût pas entièrement oxidé, quoique cela puisse se découvrir facilement à sa couleur. Mais on peut obvier à cet inconvénient en chauffant l'acide un temps suffisant avant de le fondre. J'ai fait les quatre expériences suivantes :

a) 0,9805 gram. d'acide vanadique réduit par l'hydrogène, ont laissé 0,811 gr. de sous-oxide.

b) 0,5375 gram. de sous-oxide de vanadium, d'une apparence métallique, comme le sulfure de plomb, réduits par le charbon, dissous dans l'acide nitrique, et la dissolution évaporée à siccité, ont produit 0,6499 gr. d'acide vanadique fondu.

c) 2,2585 gram. d'acide vanadique ont laissé, par la réduction dans l'hydrogène, 1,869 gr. de sous-oxide.

d) 1,4605 gram. d'acide vanadique, traités de la même manière, ont donné 1,2075 gr. de sous-oxide. L'expérience a été faite dans un tube de porcelaine, dans un fourneau à vent, et à une très-forte chaleur.

Si l'on calcule ces résultats pour les comparer, on trouve que 100 parties de sous-oxide sont combinées

dans *a*	avec 20,901	parties d'oxigène
b	20,916	
c	20,840	
d	20,952	

Le terme moyen est 20,927. La quantité d'oxigène du sous-oxide a été déterminée en exposant les 1,869 gram. de sous-oxide qui restaient dans l'expérience *c* à un courant de chlore sec et en chauffant ensuite sur une lampe à esprit de vin lorsqu'on a cru le chlore exempt d'air atmosphérique. Il en est résulté de l'acide vanadique qui est resté dans la boule et du chloride de vanadium qui s'est volatilisé et qui a été recueilli. Lorsque l'acide se fut fondu transparent dans le chlore, le courant fut interrompu, et on laissa refroidir la masse. L'autre partie de la boule contenait une petite portion d'une matière cristalline, qui paraissait avoir été sublimée, mais qui n'était proprement autre chose que de l'acide vanadique qui s'était déposé du chloride de vanadium, par la faible quantité d'air atmosphérique retenu dans le chlore qu'il est difficile d'en séparer entièrement. La masse fondue dans la boule pesait 0,755 gram.

et le sublimé apparent qui, après qu'on eut séparé la boule, put être pesé séparément, s'éleva à 0,0355 gr. Dans l'expérience *c*, on avait réduit 2,2585 gr. d'acide vanadique; mais ici il n'est resté que 0,755 gr. d'acide vanadique, c'est-à-dire un tiers de la quantité de l'acide employé primitivement; car $\frac{2,2585}{3}=0,753$. Il s'ensuit aussi de là que, lorsque l'acide vanadique est réduit en sous-oxide par l'hydrogène, *deux* tiers de l'oxigène de l'acide s'en vont comme eau et *un* tiers reste dans la combinaison avec le métal pour la formation du sous-oxide.

Pour mettre encore plus ce résultat à l'abri de tout doute, on pesa une portion de chloride, dont on avait chassé l'excès de chlore par un courant d'air sec. Il fut alors dissous dans l'eau, mêlé à de l'acide nitrique et précipité avec le nitrate d'argent. 1,6385 gr. de chloride donnèrent 4,0515 gr. de chlorure d'argent, libre de vanadium. Le liquide filtré fut évaporé, et l'argent précipité par un peu d'acide hydrochlorique; après une nouvelle filtration, la dissolution fut évaporée jusqu'à expulsion de tout l'acide nitrique. Il resta 0,874 gr. d'acide vanadique fondu. La quantité du chlorure d'argent correspond à 0,9445 gr. de chlore, et celle-ci à 0,2881 gr. d'oxigène dans 0,874 gr. d'acide vanadique; ce qui, avec une très-faible différence, est une fois et demie autant d'oxigène que l'acide en aurait perdu par la réduction dans l'hydrogène. Il est très-naturel qu'un tel écart existe dans une opération analytique compliquée (1).

(1) Si l'on ajoute le chlore au vanadium contenu dans

Le calcul de ce résultat est facile. Si 100 parties de sous-oxide se combinent avec 20,927 parties d'oxigène pour former l'acide vanadique, et contiennent la moitié de cette quantité d'oxigène ou le tiers de l'oxigène existant dans l'acide vanadique, l'acide doit être ainsi composé :

Vanadium	74,0449	100,0000
Oxigène	25,9551	35,0533

Et le sous-oxide :

Vanadium	89,538	100,0000
Oxigène	10,462	11,6844

Le rapport de 1 : 3 entre l'oxigène du sous-oxide et celui de l'acide montre que l'acide doit contenir *trois* atomes d'oxigène, comme nous le trouverons constaté plus loin par sa capacité de saturation. Le nombre des atomes du radical doit être de 1 ou 2. Cela ne peut être décidé avec certitude tant que les formes cristallines des combinaisons ne seront pas comparées avec celles des autres corps dont le rapport atomique est connu. Mais comme nous verrons plus tard que l'acide sulfurique ne donne avec l'acide vanadique et la potasse aucune combinaison saline semblable à l'alun, il paraîtra plus vraisemblable que l'acide contient *un* atome du radical pour *trois* atomes d'oxigène.

---

l'acide, d'après le calcul, il en manque une petite quantité; la cause en est probablement dans une petite quantité d'eau contenue dans le chlore.

Dans ce cas, un atome de vanadium $= V = 855,84$; un atome de son sous-oxide $= \dot{V} = 955,84$ et un atome d'acide vanadique $= \dddot{V} = 1155,84$.

Quant à ce qui concerne la composition de l'oxide vanadique, il est clair qu'il peut être composé, soit de deux atomes d'oxigène et d'un atome de vanadium, comme l'oxide du molybdène, ou de trois atomes d'oxigène et de deux de vanadium, comme l'oxide de chrôme. Pour décider cette question par l'expérience, j'analysai le sulfate d'oxide de vanadium, tel qu'il est précipité d'une solution concentrée, par l'alcool anhydre. 0,775 gr. de ce sel séché dans le vide sur du chlorure de calcium furent dissous dans de l'eau bouillante, mêlés avec de l'acide hydrochlorique et précipités par le chlorure de barium. Le précipité était blanc, mais pourtant pendant le lavage, et encore humide, il paraissait, par transparence, tirer faiblement, mais d'une manière visible, sur le bleu, et rougi, il tirait également au jaune. Il pesait alors 0,923. Il fut, à cause de cela, fondu avec du sulfate acide de potasse qu'il rendit jaune, et laissa, après avoir été épuisé par l'eau, 0,913 gr. de sulfate de baryte, qui était blanc; quoique l'on pût encore découvrir au chalumeau une légère trace de vanadium. La liqueur précipitée par le sel de baryte fut mêlée avec un peu d'acide sulfurique, filtrée, évaporée, et le résidu fut rougi jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique se fût volatilisé; il resta alors 0,341 gr. d'acide vanadique fondu; cette quantité ajoutée à celle retirée du précipité barytique par le sulfate de potasse donna 0,351 gr. d'acide vanadique, dans lesquels il y a 0,0912 gr. d'oxigène. Mais on trouve dans le sulfate de baryte obtenu 0,314 gr.

d'acide sulfurique qui supposent dans la base qu'il peut saturer 0,0627 d'oxigène, quantité qui, à une différence insignifiante près, est à l'oxigène contenu dans l'acide vanadique = 2 : 3. Nous trouvons donc que le sel contient : 0,3140 d'acide sulfurique, 0,3206 d'oxide vanadique et 0,1404 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est 0,1245, ou deux fois autant que celui de l'oxide vanadique. Il est évident que l'oxide = $\ddot{V}$ et le sel analysé = $\ddot{V}\dddot{S}^2 + 4\dot{\underline{H}}$. Pour constater encore ce rapport, on précipita l'oxide du sulfate de vanadium par du carbonate de soude, et après l'avoir desséché, puis délivré d'eau en le chauffant au rouge dans le vide, il fut réduit par l'hydrogène. 0,762 gr. de l'oxide obtenu de cette manière perdirent par la réduction 0,071 gr. et laissèrent 0,691 gr. de sous-oxide. Mais 691 : 71 = 100 : 10,28, c'est-à-dire que l'oxide de vanadium avait perdu juste autant d'oxigène que le sous-oxide en contenait. D'après cette expérience, l'oxide de vanadium reste ainsi composé :

Vanadium	81,056	100,00
Oxigène	18,944	23,37

Combinaisons du vanadium avec le soufre et le phosphore.

L'affinité du vanadium pour le soufre ne se manifeste pas, du moins à une température peu élevée, car on peut le faire rougir dans une atmosphère de soufre sans qu'il en soit visiblement altéré. Cependant on peut le combiner de différentes manières avec le soufre. Il y a deux

degrés de sulfuration qui se comportent tous deux comme des acides, et qui peuvent être appelés sulfure de vanadium et vanadiure de soufre.

Sulfure de vanadium. — On peut l'obtenir aussi bien par la voie sèche que par la voie humide. Si l'on chauffe jusqu'au rouge du sous-oxide de vanadium dans de l'hydrogène sulfuré, il en est décomposé; de l'eau et de l'hydrogène se dégagent, et la masse absorbe deux atomes de soufre pour un atome de métal. Si l'on se sert pour l'expérience d'oxide de vanadium, il commence par se former du sous-oxide et il se volatilise du soufre et de l'eau. Le sulfure de vanadium formé par la voie sèche est noir, se laisse comprimer aisément, et prend par là un éclat qui n'est pourtant pas métallique. Grillé sur une cuiller de platine, il s'enflamme et brûle avec une flamme de soufre bleue, et lorsque celle-ci cesse, le platine est couvert tout autour du résidu d'une pellicule d'un beau bleu sur le bord le plus extérieur, et pourprée près de l'échantillon. Cette pellicule n'est pas entraînée par l'eau, mais elle disparaît lorsque l'on chauffe la cuiller jusqu'au rouge; on y aperçoit alors avec un microscope de petites gouttes d'acide vanadique. Le sulfure de vanadium est, dans cet état, tout-à-fait insoluble, par la voie humide, dans les alcalis et dans les acides, à l'exception de l'acide nitrique et de l'eau régale, qui le changent en sulfate d'oxide de vanadium.

Quoique les sels de l'oxide de vanadium ne soient pas décomposés par l'hydrogène sulfuré, ils le sont cependant par les hydrosulfates qui en précipitent du sulfure de vanadium. On l'obtient très-pur en ajoutant assez de

sel hydrosulfurique pour le redissoudre, ce qui a lieu avec une belle couleur pourprée extraordinairement intense, et en précipitant ensuite la solution avec de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique. Il est nécessaire pour cela que l'hydrosulfate ne contienne pas d'alcali bisulfuré, parce que le soufre excédant produirait du vanadiure de soufre. Le sulfure de vanadium se précipite avec une couleur brune, et lorsqu'il s'est enfin rassemblé, il est noir, lourd, contracté, et peut être lavé et desséché sans se décomposer. Le précipité n'est point soluble dans l'acide sulfurique ou l'acide hydrochlorique, pas même lorsqu'il est nouvellement précipité, quoique quelquefois le liquide acide duquel il s'est déposé tire légèrement sur le bleu après la filtration. Au contraire, au moyen d'une douce digestion, il est dissous aussi bien par la potasse caustique que par les alcalis sulfurés, en produisant une couleur pourpre qui caractérise les dissolutions des sulfovanadiates. Il est dissous par les alcalis carbonatés bouillans avec une couleur d'un jaune sale ou brune. Il est composé de 68,023 de vanadium et 31,977 de soufre.

Vanadiure de soufre. — Si l'on précipite une dissolution dans l'eau d'acide vanadique par l'hydrogène sulfurique, on obtient un précipité d'un brun gris, duquel les acides extraient de l'oxide de vanadium en abandonnant du soufre sans le moindre dégagement d'hydrogène sulfuré. Ce précipité n'est par conséquent autre chose qu'un mélange mécanique d'oxide hydraté et de soufre. On obtient le vanadiure de soufre en dissolvant de l'acide vanadique dans un hydrosulfate et en précipitant alors par l'acide sulfurique ou l'acide hydrochlorique

le liquide qui a pris une couleur d'un rouge de bière. Il se précipite avec une couleur brune, qui est beaucoup plus claire que celle du sulfure de vanadium, et lorsque l'on n'a pas ajouté l'acide en excès, le précipité est un sel peu soluble, formé par la sulfobase, et le vanadiure de soufre en grand excès. Pendant cette précipitation, le fluide acide paraît ordinairement d'un bleu beaucoup plus intense que dans celle du sulfure de vanadium. Le vanadiure de soufre peut aussi être lavé et séché sans altération. Sec, il est d'abord noir, mais sa poudre est d'un brun de foie. Par la distillation sèche, il donne de l'eau et du soufre et laisse du sulfure de vanadium. Il se dissout comme celui-ci dans les alcalis caustiques et carbonatés et dans les bases sulfurées, mais la solution a une couleur d'un brun rouge. Il est composé de 58,647 de vanadium et 41,353 de soufre.

Phosphure de vanadium. — On peut faire rougir le vanadium dans une atmosphère de phosphore sans qu'il en éprouve d'altération. Mais si l'on mêle de l'oxide de vanadium phosphaté avec un peu de sucre, et qu'on le chauffe dans une petite retorte jusqu'au rouge-blanc, on obtient du phosphure de vanadium sous la forme d'une masse boursoufflée, poreuse et d'un gris de sulfure de plomb qui se laisse comprimer fortement et prend la couleur et l'éclat métallique du graphite.

Combinaisons du vanadium avec les métaux.

Je n'ai pas eu occasion d'examiner la combinaison du vanadium avec les autres métaux. Elles seront vraisemblablement l'objet de nouvelles recherches du professeur

Sefstrom. Je crois avoir trouvé que le vanadium s'allie facilement. J'ai, par exemple, vu que, un creuset de platine dans lequel j'ai souvent traité l'acide vanadique à une température élevée, était allié à sa surface avec le vanadium, sans que pour cela la couleur et l'éclat du platine fussent altérés. Lorsqu'en effet on le fait rougir, les endroits alliés se couvrent d'acide vanadique. On enlève ce dernier avec de l'alcali, et le creuset étant chauffé de nouveau, il paraît de l'acide qui se renouvelle tant qu'il reste du vanadium. C'est la seule manière de le chasser parfaitement, parce que la fusion avec le bisulfate de potasse ou avec le borax et un peu de salpêtre ne l'enlève pas entièrement. Je n'ai pas trouvé ensuite le creuset endommagé.

Combinaisons salines du vanadium.

Très-peu de métaux donnent un aussi grand nombre de séries particulières de sels que le vanadium. Ces séries peuvent être divisées en deux classes principales : celles dans lesquelles le vanadium est le radical de la base saline et celles où il est le radical de l'acide. A la première classe appartiennent trois séries, à la dernière quatre, et peut-être même cinq.

Sels dans lesquels le vanadium est le radical de la base. — Ce sont : *a*) les sels avec l'oxide de vanadium comme base, et les sels haloïdes correspondans ; *b*) les sels avec l'acide vanadique comme base et les sels haloïdes corsespondans ; *c*) les sulfosels dans lesquels le sulfure de vanadium sert de base.

a) *Sels d'oxide de vanadium et ses sels haloïdes*



correspondans, *salia vanadica*. — Les caractères généraux de ces sels sont les suivans : leur dissolution dans l'eau est d'un beau bleu, mais moyennement foncé. Sous forme solide, ils sont d'un bleu foncé, ou d'un bleu moyen, quelques-uns même d'un bleu clair. Les sels basiques anhydres sont bruns, mais se dissolvent dans l'eau avec une couleur bleue. Plusieurs d'entre eux deviennent verts en dissolution, lorsqu'on les expose à l'air. Leur saveur est douceâtre et astringente, tout-à-fait comme les sels d'oxidule de fer. La plupart sont solubles dans l'eau. Ils sont précipités par les alcalis avec une couleur d'un gris blanc qui, par un excès d'un alcali fixe, devient brune, et la dissolution prend aussi la même couleur. L'ammoniaque donne aussi un précipité brun, mais le liquide se décolore. Ils sont précipités en un brun noir par les hydrosulfates, mais un excès du précipitant dissout le précipité avec une couleur pourpre plus foncée. Ils ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré seul. Ils donnent avec le cyanoferrure de potassium un précipité jaune qui à l'air devient vert. Avec l'infusion de noix de galle, il se développe une couleur d'un bleu si foncé que la solution semble comme de l'encre.

Sels haloïdes.

Chlorure de vanadium. — Ce sel n'a pu être obtenu jusqu'ici anhydre ; en vain ai-je fait passer lentement des vapeurs du chloride sur un mélange rouge de sous-oxide et de poudre de charbon. Le chloride se distille sans altération, et l'eau n'enlève pas la moindre trace de chlorure au mélange restant de sous-oxide et de

charbon. Lorsque j'essayai de distiller avec du chlorure de potassium du sulfate de vanadium aussi anhydre que possible, de l'acide vanadique resta dans la masse fondue, et il se dégagea de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique.

On obtient le chlorure de plusieurs manières par la voie humide. On dissout l'acide vanadique dans de l'acide hydrochlorique, ce qui se fait avec développement de chlore lorsqu'on chauffe la masse. La portion de chloride restante peut être décomposée, soit en la faisant digérer avec le sous-oxide, soit en y faisant passer de l'hydrogène sulfuré, ou en y ajoutant un peu de sucre. Ce dernier cependant doit être ajouté en quantité telle, qu'il n'en reste pas dans la dissolution sans être décomposé. La dissolution est bleue et peut être évaporée en un sirop bleu, sans donner de cristaux. Desséché par la chaleur, il fournit un vernis brunâtre qui, par une nouvelle dissolution, laisse indissoute une portion notable d'un sel basique; mais la solution est alors neutre et libre d'acide excédant. Elle n'est point précipitée par l'alcool anhydre, et lorsqu'une couche mince est abandonnée à une évaporation spontanée, elle se dessèche, devient d'un brun rouge et insoluble.

On obtient un chlorure d'une apparence toute différente en arrosant d'acide hydrochlorique concentré, et faisant digérer avec lui l'oxide que l'on retire du vanadiate d'ammoniaque en le rougissant dans une retorte. Il est d'un brun foncé, et livré à l'évaporation spontanée, il ne se dessèche pas, mais il produit un liquide noir pas tout-à-fait coulant. Étendu d'eau, il devient brun et transparent; mais si on l'évapore après qu'il a été étendu,

il devient bleu peu à peu. Je présumai d'abord que ce pouvait bien être une combinaison correspondante au sous-oxide. Mais ayant reconnu que, tout comme la dissolution de l'acide vanadique, elle développait du chlore, je vis que cela ne pouvait être. La cause du développement de chlore est que l'oxide rougi contient fréquemment du vanadiate d'oxide de vanadium. Pour découvrir si un autre degré d'oxidation était la cause de cette combinaison brune, je mêlai la dissolution concentrée de cette substance à de l'acide sulfurique, par lequel elle devint instantanément bleue, sans dégagement de gaz et sans précipité. De là il est clair que les chlorures bleu et brun ont une même composition, et qu'ils doivent être considérés comme des modifications isomériques dont, comme nous le verrons plus loin, le vanadium offre plusieurs exemples.

Lorsque le chlorure de vanadium est mêlé à une quantité d'ammoniaque insuffisante pour sa précipitation, on obtient un précipité qui est un sel double basique de chlorure, d'oxide et d'ammoniaque.

Le *bromûre de vanadium* se comporte entièrement comme le chlorure; mais l'acide hydrobromique dissout l'oxide de vanadium rougi avec une couleur bleue et non brune. Par l'évaporation spontanée, une dissolution neutre devient verte, ce qui n'arrive pas si facilement avec le chlorure. Dans le vide, il se dessèche en une gomme bleue qui, par une douce chaleur, devient d'un violet-brun, mais qui se redissout presque parfaitement dans l'eau. Lorsqu'une dissolution sirupeuse est mêlée avec de l'alcool anhydre, elle se prend en gelée après peu de temps, parce que l'alcool précipite le bromure;

mais lorsque l'alcool est évaporé, elle redevient fluide. L'ammoniaque en précipite aussi un sel double basique.

L'*Iodure de vanadium* s'obtient, comme la plupart des sels suivans, par la dissolution de l'oxide hydraté dans l'acide hydriodique. Il est bleu comme le bromure, mais il devient plutôt vert à l'air. Après une évaporation spontanée, il laisse une masse à moitié fluide, d'un brun noir, qui est soluble dans l'eau, et de laquelle l'acide sulfurique dégage de l'iode. Il paraît être composé de vanadiate d'oxide de vanadium et d'un iodide de vanadium sursaturé d'iode. Je n'ai pas poussé mon examen plus loin.

Le *Fluorure de vanadium* est bleu; il devient brun par la dessication, mais il se redissout parfaitement dans l'eau. Abandonné à une évaporation spontanée, il se change à la fin en une masse verte sirupeuse dans laquelle se forment des cristaux verts. Elle est soluble dans l'alcool qui ne rétablit pourtant pas sa couleur bleue; mais elle la reprend facilement par l'hydrogène sulfuré. Le fluorure de vanadium donne, avec le fluorure de potassium et le fluorure de sodium, des sels doubles, bleus, très-solubles dans l'eau et qui ne le sont point dans l'alcool.

Fluovanadiure de silicium. — Il est bleu, et par une prompte évaporation, il se dessèche en une masse bleue qui commence à se boursouffler à une douce chaleur comme l'alun. Par une évaporation spontanée, il donne un sirop mêlé de cristaux, comme le fluorure pur.

Cyanure de vanadium. — On l'obtient par la digestion de l'oxide hydraté avec l'acide hydrocyanique dans un vase fermé; l'hydrate devient gélatineux et d'un

brun foncé. Le cyanure se laisse laver et sécher sans devenir vert. Il est dissous par le cyanure de potassium, mais la dissolution, abandonnée à une évaporation spontanée, exhale l'odeur d'acide cyanique et abandonne du vanadiate de potasse.

Cyanure de vanadium avec cyanure de fer. — Cette combinaison se précipite avec une belle couleur jaune de citron, lorsqu'on mêle une dissolution d'un vanadiate qui ne contient point d'acide vanadique avec le cyanoferrure de potassium ordinaire. Le précipité est très-volumineux, ne se dissout pas dans les acides, du moins pas en quantité notable, et colore continuellement l'eau de lavage en jaune. Il devient verdâtre à l'air, et après avoir été séché, il est vert et donne une belle poudre verte.

Cyanure de vanadium avec cyanide de fer. — On l'obtient en précipitant un vanadiate par le cyanoferrure rouge de potassium; il est en une masse verte gélatineuse.

Sels oxigénés.

Sulfate d'oxide de vanadium. — La manière la plus facile d'obtenir ce sel est de dissoudre à chaud l'acide vanadique dans l'acide sulfurique étendu d'un poids égal d'eau, et d'y ajouter un peu d'acide oxalique, tant que l'on remarque un dégagement d'acide carbonique, ou jusqu'à ce que le sel soit entièrement bleu. En étendant la solution avec de l'eau froide et en y faisant passer du gaz hydrosulfurique jusqu'à ce que tout l'acide vanadique soit détruit, on obtient le sel parfaitement pur. En se servant d'alcool ou de sucre, le sel est tou-

jours mêlé d'une matière organique qui se charbonne lorsqu'on le fait évaporer.

La dissolution acide obtenue étant évaporée sur un bain de sable, l'acide se concentre et le sel se dépose en croûte cristalline d'un bleu pâle. On laisse ensuite égoutter l'acide qui retient un peu de sel en dissolution. On enlève l'acide adhérant au sel par plusieurs lavages à l'alcool, ou l'en recouvre ensuite et on le laisse quelque temps avec lui. Par là il se précipite en une poudre volumineuse d'un bleu céleste composée de belles écailles cristallines, qui portées sur un filtre et lavées avec de l'alcool anhydre, sont alors desséchées dans le vide sur du chlorure de calcium sec et poreux.

Dans cet état, le sulfate de vanadium a les propriétés suivantes. Agité dans l'eau, il surnage sans d'abord se dissoudre visiblement; cela arrive pourtant peu à peu, de sorte que, après douze heures, la plus grande partie est dissoute. A l'air, il coule en un liquide bleu, et cela se fait beaucoup plus vite, particulièrement dans un air chaud et humide, qu'une égale quantité de sel ne se dissout dans l'eau à 12°. La dissolution est beaucoup plus prompte dans l'eau à 60° et surtout bouillante que dans l'eau froide; l'alcool anhydre en dissout extrêmement peu; mais l'alcool de 0,833 le dissout en grande quantité. Si l'on fait fondre ce sel dans un lieu chaud, sous une cloche sous laquelle on place aussi de l'eau, et que l'on abandonne ensuite cette solution à elle-même dans de l'air sec, plusieurs petits points cristallins commencent à s'y montrer après six ou huit jours, et d'autant plus vite que l'air est plus froid. Ils croissent lentement en groupes de beaux cristaux, d'un bleu très-foncé, et

généralement tellement réunis, qu'il est impossible de déterminer aucune forme régulière. Cependant j'ai obtenu deux fois des prismes droits avec des bases rhomboïdales, d'une épaisseur plus grande que la hauteur du prisme, et dont les extrémités des bords aigus du prisme étaient garnies de petites surfaces triangulaires. Ces cristaux s'étaient formés dans une dissolution parfaitement neutre; mais un très-faible excès d'acide favorise plutôt la cristallisation qu'il ne l'empêche; un excès plus considérable fait prendre d'abord toute la masse, mais ensuite elle redevient fluide et ne peut cristalliser que par l'évaporation à la chaleur.

J'ai tout lieu de croire que le sel précipité par l'alcool, et le sel cristallisé d'un bleu foncé, contiennent même quantité d'eau. Il résulte d'une expérience sur sa composition, faite par l'analyse de l'oxide, que pour 40,15 parties d'acide sulfurique, il contient 42,16 parties d'oxide de vanadium, et 17,59 parties d'eau. Quant à la différence qui existe entre ce sel et celui qui se forme dans une dissolution acide par la concentration au moyen de la chaleur, je ne la connais point. Il doit pourtant en exister une, puisqu'il se dissout dans l'alcool anhydre, et qu'alors la couleur bleue est beaucoup plus faible que celle de l'autre. Il est possible que ce soit un sel acide que l'alcool ramène à l'état neutre.

Le sulfate d'oxide de vanadium est décomposé par la chaleur dans une retorte; il donne d'abord de l'eau, ensuite de l'acide sulfureux, puis de l'acide sulfurique anhydre, et enfin il reste de l'acide vanadique fondu sans aucune trace d'acide sulfurique.

Lorsque l'hydrate d'oxide de vanadium est dissout

dans l'acide sulfurique jusqu'à entière saturation, et que l'on fait évaporer cette solution à une douce chaleur, on obtient alors une masse bleue transparente non cristallisée. On l'obtient encore en faisant évaporer la solution dans le vide. Ce composé paraît être un sel basique soluble. Par une évaporation spontanée, il devient vert et dépose à un certain degré de concentration de l'oxide vert, et ensuite la solution devient neutre et d'un bleu pur. Lorsque ce sel, après avoir été desséché à 30°, température à laquelle il conserve sa couleur bleue, est chauffé pendant un certain temps jusqu'à 100°, il devient brun; mais en se redissolvant ensuite dans l'eau, il reprend sa couleur bleue.

Sulfate de potasse et de vanadium. — On l'obtient par le mélange des dissolutions des deux sels, en laissant un léger excès de sel de vanadium; on évapore ensuite en un sirop clair, et on précipite par l'alcool. Le précipité est d'un bleu clair. Le sel est facilement dissout par l'eau; la dissolution se dessèche en une masse gommeuse, opaque, d'un bleu pâle, qui reste long-temps molle, et lorsqu'elle est devenue tout-à-fait dure, la cassure en est vitreuse.

Nitrate d'oxide de vanadium. — On obtient ce sel en dissolvant le sous-oxide, le métal, ou l'hydrate d'oxide dans l'acide nitrique. Sa dissolution est bleue. Il n'est pas oxidé davantage à l'état hydraté lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide. Lorsqu'au contraire on fait évaporer spontanément une dissolution entièrement saturée d'hydrate d'oxide, elle devient à la fin verdâtre, et finit par se dessécher en une masse rouge d'a-

cide vanadique, qui contient pourtant encore un peu d'acide nitrique.

Phosphate d'oxide de vanadium. — Ce sel neutre coule à l'air en un sirop bleu épais. Après avoir été parfaitement desséché, il devient blanc, et se soulève comme l'alun calciné. Au rouge blanc, il prend de la consistance, mais ne fond pas complètement; il devient noir et ne se dissout plus dans l'eau. Si l'on ajoute à la dissolution du sel neutre un peu d'acide phosphorique en excès, que l'on évapore ensuite la solution, et qu'on l'expose quelque temps à une température de 40°, alors le sel neutre se cristallisera dans l'acide maintenant incolore qui en forme l'eau mère. L'acide peut être séparé au moyen de l'alcool, mais les cristaux qui s'affaissent par un léger mouvement, prennent l'humidité de l'air, et coulent en un magma épais. Si l'on mêle la dissolution du sel neutre ou acide avec de l'alcool, il se forme un précipité d'un gris blanc, qui d'abord est très-gélatineux, mais qui, laissé sur le filtre avec de l'alcool, se rassemble et devient blanc par la dessication avec une faible teinte de bleu. L'eau rend le précipité tout de suite bleu; mais l'eau chaude même ne le dissout pas entièrement, et laisse un sel basique.

Arséniate d'oxide de vanadium. — Une dissolution qui contient l'acide arsénique en excès, livrée à l'évaporation tant spontanée qu'artificielle, dépose une croûte qui est un assemblage de petits grains cristallins d'une belle couleur bleue; l'acide excédant peut être facilement enlevé par l'eau. Ce sel se dissout si lentement dans l'eau bouillante, et même dans celle à laquelle on a ajouté de l'acide arsénique, qu'il semble y être complètement in-

soluble. Il s'y dissout cependant peu à peu, et, une fois dissout, il ne se sépare plus. L'acide hydrochlorique le dissout promptement. Lorsque l'acide arsénique est complètement saturé d'hydrate d'oxide de vanadium, et que l'on évapore la solution, on l'obtient partie en sel cristallin mentionné, partie en une masse gommeuse qui est beaucoup plus soluble et paraît être un sel basique. L'alcool précipite l'arséniate d'oxide de vanadium comme le phosphate.

Borate d'oxide de vanadium. — Ce sel est insoluble dans l'eau, et se précipite lorsqu'on mêle des dissolutions de sulfate d'oxide de vanadium et de borax. Le précipité est d'un blanc grisâtre et se dissout avec une couleur bleue dans un excès d'acide borique, mais il devient promptement vert à l'air. Lorsqu'on fait passer par cette dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient un liquide d'un brun jaune foncé, qui est parfaitement clair. Ce liquide est une dissolution de sulfure de vanadium dans l'acide borique. En y instillant quelques gouttes d'acide sulfurique, le vanadium sulfuré se précipite à l'instant, et le liquide devient incolore. La dissolution étant exposée à l'air, sa couleur s'affaiblit de plus en plus et passe au vert. Par l'évaporation, on obtient une masse d'un vert foncé mêlée d'oxide de vanadium vert, de soufre et de paillettes d'acide borique.

Carbonate d'oxide de vanadium. — Ce sel ne paraît pas pouvoir exister. J'ai dit plus haut que le précipité que produit un alcali carbonaté n'en contient aucune trace; il paraît pourtant pouvoir exister comme sel double, parce que les bicarbonates d'alcali dissolvent l'hy-

drate avec une couleur bleue. Je n'ai néanmoins entrepris aucune recherche pour produire ce sel.

Le silicate d'oxide de vanadium est précipité en une poudre d'un gris clair, qui à l'air devient d'abord brune, et ensuite verte, et qui n'est point soluble dans l'eau lorsqu'elle a pris la couleur verte.

Molybdate d'oxide de vanadium. — Par la double décomposition du sulfate d'oxide de vanadium et du molybdate d'ammoniaque, on obtient une dissolution pourprée entièrement semblable à celle du tungstate d'oxide de molybdène, mais pas de précipité; elle devient bleue à l'air et ensuite jaune sans donner de précipité. Pensant que peut-être il se formait par là du vanadiate d'oxide de molybdène, je mêlai un sel d'oxide de molybdène à une dissolution de vanadiate d'ammoniaque, mais la liqueur devint jaune.

Le tungstate d'oxide de vanadium se précipite de dissolutions concentrées, par double décomposition, en une masse d'un jaune brun. Il s'en dissout une plus grande partie par l'addition de l'eau, et enfin le tout se dissout à mesure que l'oxide de vanadium se change en acide. La dissolution est alors jaune.

Chromate d'oxide de vanadium. — L'acide chromique dissout l'oxide hydraté avec une couleur jaune brune; la dissolution se dessèche en un vernis brillant d'un brun foncé, qui n'est plus entièrement dissout par l'eau. Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de l'eau, on obtient une dissolution jaune, de laquelle l'hydrogène sulfuré précipite ce qui est dissout avec une couleur d'un vert pâle, vraisemblablement en sulfochromate de vanadium.

Oxalate d'oxide de vanadium. — En saturant l'acide oxalique avec l'hydrate de l'oxide, et en évaporant, on obtient une belle masse d'un bleu pur, transparente, gommeuse, peu soluble dans l'eau froide, mais se dissolvant facilement dans l'eau chaude. Si l'on ajoute un peu d'acide oxalique à la dissolution de ce sel, et qu'on l'abandonne à une évaporation spontanée, on obtiendra un sel bleu cristallin qui se dissout facilement dans l'eau. Il est incertain si le premier de ces sels est basique et le dernier neutre, ou si le premier est neutre et le dernier acide; la première conjecture est la plus vraisemblable.

L'oxalate d'oxide de vanadium et de potasse est soluble dans l'eau, et ne cristallise pas, mais il se dessèche en un vernis d'un bleu foncé, qui se dissout lentement dans l'eau. L'acide oxalique et l'oxalate de potasse acide dissolvent tous deux l'acide vanadique et le changent en un sel d'oxide.

Le tartrate d'oxide de vanadium a une belle couleur bleue. Il se dessèche peu à peu en une masse bleue fendillée, transparente, qui se redissout dans l'eau, à la température ordinaire de l'air, avec une lenteur remarquable. Il est dissout par l'ammoniaque caustique avec une belle couleur de pourpre tirant au bleu. La dissolution perd bientôt sa couleur par l'accès de l'air, parce qu'il se forme alors du vanadiate d'ammoniaque. L'acide tartrique dissout l'acide vanadique, le décompose en partie, et donne un sel d'oxide.

Le tartrate d'oxide de vanadium et de potasse présente une masse bleue, en forme d'extrait, à la fin fendillée, dont la couleur tire visiblement sur le violet. On obtient très-facilement ce sel en dissolvant l'acide vana-

dique dans le bitartrate de potasse. Une partie de l'acide tartrique est décomposée par l'oxigène de l'acide vanadique, et il se forme un peu de vanadinite de potasse dont la présence est vraisemblablement la cause pour laquelle le sel tire sur le violet. L'ammoniaque caustique le colore en pourpre sans produire de précipité.

Le citrate d'oxide de vanadium donne une dissolution bleue. Desséché, il est d'un bleu si foncé qu'il paraît noir. Il ne montre aucun indice de cristallisation ; il se redissout après avoir été parfaitement desséché. L'eau froide le dissout lentement et se colore en bleu foncé. L'ammoniaque caustique le dissout avec une couleur d'un jaune brun plus foncé ; mais l'oxidation de l'oxide de vanadium par l'accès de l'air, la détruit bientôt entièrement.

Acétate d'oxide de vanadium. — L'acide acétique étendu ne dissout, même par l'ébullition, qu'un peu d'hydrate d'oxide de vanadium. La dissolution est d'un bleue pâle, et dépose après une évaporation spontanée une petite quantité d'une poudre blanche, qui devient verte par la dessication. L'acide acétique concentré dissout davantage d'oxide. La solution est d'un beau bleu ; mais elle devient verte par l'évaporation spontanée, et dépose à la fin des cristaux microscopiques d'une couleur verte foncée, qui sont partie en cubes, partie en prismes courts rectangulaires, et qui se dissolvent très-lentement dans l'eau, avec une couleur verte. Il ne se fait point de précipité lorsque les dissolutions concentrées d'acétate de potasse et de sulfate d'oxide de vanadium sont mêlées ensemble.

Succinate d'oxide de vanadium. — L'acide succi-

nique dissout aussi peu, ou même moins d'hydrate d'oxide que l'acide acétique étendu. Le liquide a à peine une tendance au bleu, et laisse, après avoir été évaporé à la température ordinaire de l'air, une poussière blanche mêlée avec des cristaux de l'acide. Les sels de l'oxide de vanadium ne sont pourtant pas précipités par les succinates neutres; mais le mélange, mis en contact avec l'air, commence bientôt à verdir.

Formiate d'oxide de vanadium. — L'acide formique artificiel dissout facilement l'oxide hydraté. Après une évaporation spontanée, on obtient une masse saline bleue, opaque, facilement soluble dans l'eau. Si l'épaisseur de la dissolution est faible, le sel, par la dessication à l'air, devient violet, et ne se redissout plus complètement dans l'eau. Tant que la dissolution contient de l'acide libre en excès, le sel reste bleu; mais privé de l'excès d'acide par la dessication, il donne une dissolution d'un vert foncé après dix ou douze heures.

Benzoate d'oxide de vanadium. — Une dissolution bouillante d'acide benzoïque dissout très-peu d'oxide de vanadium. Par l'évaporation, le sel se dépose en une poudre jaunâtre, entre les cristaux de l'acide en excès. Les benzoates ne donnent aucun précipité avec les sels de l'oxide de vanadium.

Tannate d'oxide de vanadium. — Un sel d'oxide de vanadium mêlé à une dissolution du tannin de la noix de galle, prend la couleur de l'encre; et si on laisse le liquide se reposer, il donne un précipité noir, volumineux, et devient transparent et légèrement bleuâtre. Mais si l'on mêle une infusion de noix de galle à un vanadiate, le sel devient d'abord vert, ensuite bleuâtre,

et enfin noir comme de l'encre, sans être précipité. S'il est étendu de beaucoup d'eau, on obtient une dissolution claire, d'un bleu foncé, que l'air rend verte peu à peu. On peut employer la dissolution concentrée comme l'encre; elle est plus noire que celle du tannate de fer, et coule bien plus facilement de la plume que celle-ci, parce qu'elle forme une dissolution, et n'a pas besoin d'être épaissie par la gomme. L'écriture n'est pas altérée à l'air, ni enlevée par l'eau. L'acide hydrochlorique, l'eau de chlore, les alcalis caustiques, etc., par lesquels l'écriture avec l'encre ordinaire est soudainement effacée, laissent l'écriture de celle-ci lisible, quoiqu'ils en altèrent la couleur. Pourtant on peut l'enlever en la traitant alternativement par le chlore et les alcalis. Cette encre ne peut pas être conservée long-temps dans un vase ouvert, parce que ses parties s'oxident peu à peu, et la couleur passant du bleu noir au vert, l'écriture ne reste plus parfaitement noire.

Sels dans lesquels l'acide vanadique sert de base, et sels haloïdes correspondans, salia hypervanadica.

Je n'ai pas suffisamment étudié ces sels; leur couleur est rouge ou d'un jaune de citron. Leur saveur est fortement astringente, avec un arrière goût acide, semblable à celle des sels d'oxide de fer. La dissolution est tantôt incolore, tantôt jaune ou rouge. Cette différence, sous le rapport de la décoloration et de la coloration de la solution, se montre aussi pour l'acide vanadique, même dans ses combinaisons avec les bases salifiables. Je dirai plus tard à quelle cause je l'attribue. Les disso-

lutions dans lesquelles les acides sont exactement saturés d'acide vanadique se troublent par l'ébullition ou l'évaporation, et donnent des précipités d'un rouge brun, qui sont des sels basiques. Exposées long-temps à l'air, ces dissolutions deviennent souvent peu à peu vertes, ce qui doit être attribué à l'action réductrice de la poussière dans l'air. Elles sont d'abord précipitées en brun par les alcalis, et le précipité est ensuite dissout avec une couleur jaune ou même sans couleur. Elles sont précipitées avec une couleur verte par le ferrocyanure de potassium, et quelque temps après leur mélange avec une infusion de noix de galle, il s'y forme un dépôt d'un bleu noir.

Sels haloïdes.

Chloride de vanadium. — On l'obtient en mêlant le sous-oxide de vanadium avec un peu de charbon pulvérisé, et en faisant passer un courant de chlore sur le mélange, pendant qu'on le chauffe au rouge obscur. Le chloride se volatilise et se condense dans les parties les plus froides de l'appareil en un fluide d'un jaune foncé qui est en même temps ordinairement saturé de chlore. Pour en séparer le chlore, on dirige à travers le chloride un courant d'air, qui doit d'abord avoir été séché par le chlorure de calcium fondu; l'air entraîne le chlore. A la vérité, il enlève aussi un peu de chloride, mais on peut le recueillir en faisant passer l'air à travers de l'eau ammoniacale. Lorsque le courant d'air ne sent plus le chlore, mais l'acide hydrochlorique pur, il faut l'interrompre. La couleur du liquide devient

par là notablement plus claire. Le chloride a les propriétés suivantes : il est d'un jaune clair ; exposé à l'air, il donne des vapeurs d'un jaune rouge dues à de l'acide hydrochlorique et à de l'acide vanadique qui se précipite dans l'air ; il s'altère très-promptement, devient rouge, se couvre d'acide vanadique et s'épaissit. Il a alors entièrement la même saveur que le chloride de fer. Le chloride bout à une température supérieure à 100°. Etendu d'un peu d'eau, il se trouble, à cause de l'acide vanadique qui est précipité ; mais si on ajoute davantage d'eau, celui-ci se redissout en un liquide clair faiblement coloré en jaune, qui quelques jours après devient d'abord vert, et ensuite bleu, en dégageant du chlore. Il peut être mêlé d'alcool anhydre, sans pour cela être précipité. Il bleuit pourtant et développe de l'éther. Il n'est point décomposé par le potassium avec lequel on peut le faire bouillir ; mais ce métal brûle dans sa vapeur, et réduit le vanadium. Il ne dissout pas le vanadium ou un autre métal ; mais si on fait intervenir l'action de l'eau, il est alors promptement réduit en chlorure.

Le chloride peut être combiné avec l'eau en dissolvant l'acide vanadique dans l'acide hydrochlorique concentré ; la dissolution ne reste pas long-temps sans développer du chlore et verdir.

Le chloride absorbe le gaz ammoniaque avec une grande avidité, et s'échauffe tellement, qu'une partie du sel se sublime avec une couleur blanche, sans cependant aucun indice de cristallisation. J'ai déjà dit que, par une chaleur peu élevée qui n'a pas besoin d'être portée au rouge, le sel est décomposé dans un courant de gaz

ammoniaque, qu'il se produit du sel ammoniac et de l'azote, et qu'il reste du vanadium réduit.

Je n'ai pu combiner le vanadium avec l'iode par la voie sèche, qu'en faisant rougir le métal dans la vapeur d'iode.

Fluoride de vanadium. — L'acide hydrofluorique dissout facilement à une douce chaleur l'acide vanadique en un liquide incolore qui, après l'évaporation de l'acide excédant à une chaleur modérée, laisse une masse saline incolore. Par une chaleur plus élevée, il se dégage encore de l'acide, et le sel devient rouge, mais il se dissout cependant dans l'eau sans la colorer. A une chaleur plus élevée encore, on obtient de l'acide hydrofluorique et de l'acide vanadique. Il n'est pas décidé, d'après cette expérience, s'il se forme un fluoride volatil. Avec l'acide vanadique, le fluorure de sodium et l'acide sulfurique fumant, on n'obtient que de l'acide hydrofluorique, et l'acide vanadique reste dans le sulfate acide de soude.

Acide vanadique avec fluorure de silicium. — L'acide hydrofluo-silicique dissout l'acide vanadique avec une couleur rouge. Après l'évaporation, on obtient une masse d'un rouge orange qui n'est plus dissoute parfaitement par l'eau, mais elle se colore en jaune, et se change en une masse verte volumineuse, qui est dissoute par l'acide sulfurique avec une couleur rouge, et il se dégage du fluorure de silicium et de l'acide hydrofluorique.

Cyanure de fer avec cyanure de vanadium. — Ce composé se précipite en une substance floconneuse d'un beau vert, par le mélange d'une solution d'acide vanadique avec le ferro-cyanure de potassium ordinaire. Il se forme aussi, lorsque la combinaison jaune de cyano

gène s'oxide à l'air ; mais elle est alors basique. Il n'est point dissout par les acides.

Sels oxigénés.

Sulfate d'acide vanadique. — Pour obtenir cette combinaison suffisamment saturée, on dissout, à l'aide de la chaleur, de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique étendu de moitié son poids d'eau, et on évapore l'excès de l'acide sur une lampe à esprit de vin à la température la plus basse qui puisse suffire, et lorsque le sel ne fume plus, on retire la lampe. On trouve le sel au fond du creuset en petites écailles cristallines d'un brun rouge. Il coule très-promptement à l'air en un sirop d'un brun de rouille, que l'on peut étendre d'eau et d'alcool anhydre sans qu'il se trouble. La dissolution aqueuse se trouble par l'ébullition, et après qu'on a séparé le précipité, la dissolution contient un sel acide qui, par l'évaporation, donne un sirop rouge dont la saveur est fortement acide. On obtient un sel basique soluble dans l'eau, en dissolvant dans de l'acide nitrique le sel neutre bleu d'oxide et en évaporant la dissolution jusqu'à siccité. Il reste alors une masse saline rouge qui se fond à l'air, se dissout dans l'eau presque sans la colorer, et dans laquelle l'acide est combiné avec $1\frac{1}{2}$ plus de base que dans le sel neutre.

Sulfate de potasse avec sulfate d'acide vanadique. — On obtient ce composé en mélangeant du vanadiate de potasse avec de l'acide sulfurique; la dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, devient d'abord rouge, ensuite se décolore, et enfin dépose des grains

jaunes qui sont composés d'aiguilles cristallines microscopiques. Ces grains sont très-peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Nitrate d'acide vanadique.—L'acide nitrique étendu dissout un peu d'acide vanadique avec une couleur jaunâtre. Si l'on évapore la dissolution à la température ordinaire de l'air, on obtient une masse rouge, de laquelle l'eau extrait encore un peu de nitrate d'acide vanadique.

Phosphate d'acide vanadique. — Si l'on dissout du phosphate d'oxide de vanadium dans de l'acide nitrique, que la solution soit évaporée jusqu'à ce que le liquide devienne rouge et exhale des vapeurs d'acide nitrique, et qu'enfin on la laisse refroidir lentement, le phosphate d'acide vanadique se cristallise alors en une masse jaune-citron de jolis petits grains cristallins. L'eau-mère acide refroidie est incolore, mais elle donne encore un peu de sel par la dessication. L'acide peut être séparé du sel jaune par l'eau qui ne dissout ce dernier que très-lentement, avec une couleur jaune-citron. Le sel contient de l'eau de cristallisation, et lorsqu'il en est débarrassé il est d'un jaune de paille.

Si l'on dissout immédiatement l'acide vanadique dans l'acide phosphorique, on obtient une dissolution rouge qui, par l'évaporation, donne une masse rouge déliquescente.

Phosphate de soude avec phosphate d'acide vanadique. — L'on obtient ce sel double en mêlant du phophate et du vanadiate de soude et en évaporant à une douce chaleur la solution à laquelle on a ajouté de l'acide nitrique. La dissolution devient par là incolore, et donne après l'évaporation un sel jaune-citron en gros

grains et en mamelons qui sont composés d'aiguilles minces cristallines groupées ensemble. Il se dissout lentement dans l'eau et peut être séparé de son eau-mère. Laissé long-temps dans l'eau, il se dissout en un liquide jaune qui ne se cristallise plus par l'évaporation, mais se dessèche en un vernis d'un jaune pâle que l'eau dissout de nouveau.

Phosphate d'acide silicique avec phosphate d'acide vanadique. — Ce sel extraordinaire dans son espèce se forme des scories pendant le traitement pour la préparation de l'acide vanadique, et mérite l'attention, parce qu'il se présente en belles écailles cristallines qui, lorsque le liquide est agité, brillent comme le margarate acide de soude dans une dissolution de savon. Après que l'analyse m'en eût fait connaître la composition, je réussis à le préparer en mêlant ensemble du phosphate, du vanadiate et du siliciate de soude, en dissolvant ces sels dans l'acide nitrique, et en évaporant le tout jusqu'à ce qu'il reste une masse d'un jaune citron, semblable à du gruau. En la délayant avec de l'eau, il parut alors des écailles brillantes qui, jetées sur le filtre, furent lavées deux ou trois fois avec de l'eau à la glace, et pressées enfin entre du papier absorbant. Elles sont assez solubles dans l'eau ; la dissolution est jaune, et, après une évaporation spontanée, elle donne de nouveau le sel en écailles cristallines. De faibles causes réductrices le rendent facilement vert. Lorsqu'il est débarrassé de l'eau de cristallisation qu'il contient, il devient d'un jaune de paille. Il est composé de 30,0 parties d'acide phosphorique, 39,0 d'acide vanadique, 19,5 d'acide silicique et 11,5 d'eau, ce qui répond à la for-

mule $\dddot{Si}^{3}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}} + \dddot{V}^{3}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}} + 6\,\dot{\underline{H}}$. L'analyse en a été faite en déterminant d'abord l'eau de cristallisation et en dissolvant ensuite le sel dans du carbonate d'ammoniaque qui sépare l'acide silicique. L'excès d'ammoniaque étant évaporé, le vanadiate d'ammoniaque a été précipité par le sel ammoniac, et finalement l'acide phosphorique par un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque.

J'ai lieu de croire que plusieurs acides, outre l'acide phosphorique, donnent avec les acides silicique et vanadique de semblables sels doubles, et que l'opiniâtreté avec laquelle l'acide silicique accompagne l'acide vanadique dans les dissolutions acides dépend de cette circonstance. Maintes fois lorsqu'il est séparé par les alcalis et que l'on cherche à le laver, il diminue et se dissout peu à peu, de même que l'acide silicique que l'eau précipite du fluorure de silicium. Il est au reste très-facilement découvert au chalumeau.

Arséniate d'acide vanadique. — On le prépare comme le phosphate, auquel il ressemble tellement qu'on ne peut l'en distinguer par l'apparence extérieure.

Les *acides oxalique*, *tartrique* et *citrique* sont décomposés par l'acide vanadique, et forment des sel d'oxide bleus. Ce n'est pourtant qu'une conséquence de l'excès d'acide. Si l'acide végétal est promptement saturé d'acide vanadique, aucune décomposition n'a lieu, car la dissolution débute par une couleur jaune. Ayant traité de l'oxalate d'oxide de vanadium avec de l'acide nitrique et fait évaporer, j'ai obtenu un sel soluble dans l'eau, qui s'est desséché en une masse jaune en forme d'extrait.

L'*acide acétique* ne dissout aucune trace d'acide va

nadique ; mais l'*acide formique* en dissout une faible quantité qui, après l'évaporation, reste en une masse transparente à peine jaune.

Sels dans lesquels le sulfure de vanadium est la base.

Pour ce qui regarde ces sels, je me suis borné à constater leur existence, et je n'en ai étudié aucun en particulier. On les obtient en mêlant du sulfate neutre d'oxide de vanadium avec un sulfosel. Si l'on mêle le sulfarseniate de soude, neutre ou basique, avec une dissolution de sulfate d'oxide de vanadium, le liquide qui était d'abord bleu se décolore, sans qu'il se forme de précipité. Il paraît, d'après cela, que le sulfarseniate doit être soluble dans l'eau et incolore, du moins dans la dissolution. Le sulfate de vanadium est au contraire précipité par le sulfotungstate d'ammoniaque. Le précipité est d'un brun gris et se dissout dans l'eau en un liquide opaque d'un brun jaune, qui se trouble peu à peu à l'air et dépose une substance grise que je n'ai pas examinée particulièrement, mais qui m'a paru être en grande partie du soufre.

Sels dans lesquels le vanadium est le radical de l'acide.

Ce sont partie des sels oxigénés, vanadinites et vanadinates, et partie des sulfosels, sulfovanadinites et sulfovanadiates.

Vanadinites.

Ces sels sont des combinaisons de l'oxide de vanadium avec des corps plus électro-positifs que l'oxide. Jusqu'à présent je ne les ai que peu étudiés. En général, on peut dire d'eux, qu'ils sont bruns ou noirs; que seulement ceux qui ont les alcalis pour base sont solubles dans l'eau; que ces dissolutions sont d'un brun foncé et sont précipitées par l'excès d'alcali dans lequel les vanadinites alcalins se dissolvent très-difficilement; que les combinaisons que l'oxide de vanadium forme avec les terres et les métaux sont insolubles dans l'eau, et qu'on les obtient en précipitant les sels de ces bases avec du vanadinite de potasse. Elles sont noires ou d'un brun foncé. Toutes, étant humides, s'oxident facilement, même lorsqu'on les place sous l'eau, et elles se changent en vanadiates neutres. En contact immédiat avec l'air, elles verdissent souvent promptement. Les vanadinites ne verdissent pas dans leur dissolution; mais lorsqu'on la laisse en repos, le liquide se décolore à la surface, et cet effet se propage successivement jusqu'au fond. Les vanadinites formés par une terre ou un oxide métallique dont les vanadiates sont solubles dans l'eau, se dissolvent successivement dans ce liquide en s'oxidant, et le vanadiate se cristallise peu à peu sur les parois du verre. Ainsi, par exemple, le liquide est incolore sur le vanadinite d'oxidule de manganèse, mais il devient jaune à mesure que le précipité s'oxide. Le précipité diminue chaque jour, et il se forme à mesure autour du vase des cristaux noirs de vanadiate neutre d'oxidule de manga-

nèse, et finalement on n'a qu'une solution jaune de ces cristaux.

Vanadinite de potasse. — On obtient très-facilement ce sel neutre et pur en chauffant doucement un sel d'oxide de vanadium, ou le chlorure de vanadium, et en le décomposant par de la potasse caustique en excès, ce qui donne lieu à un précipité qui se dissout ensuite. Le liquide fortement alcalin est d'un brun noir et opaque. Si on le laisse refroidir lentement dans un vase bien fermé, le vanadinite se cristallise en petites écailles cristallines, brunâtres, brillantes, pendant que la couleur du liquide s'affaiblit successivement, de manière qu'à la fin il n'est plus que jaunâtre, mais entièrement transparent. On lave les écailles cristallines avec de la potasse caustique, au cas que l'on ait employé pour l'expérience du sulfate d'oxide de vanadium; on enlève ensuite la potasse avec de l'alcool, et après avoir pressé les écailles on les fait sécher dans le vide. Elles présentent alors une masse brune, qui a un éclat à peu près semblable à celui du bimargarate de soude, et qui se conserve sans s'altérer, même dans un vase ouvert. Cette masse se dissout abondamment dans l'eau. Le liquide est opaque et coloré en brun, et la potasse caustique en précipite de nouveau le sel en une poudre brune. Il se dissout par la chaleur dans le fluide alcalin, et se cristallise par le refroidissement. L'eau-mère ne retient qu'une couleur jaune.

Vanadinite d'ammoniaque. — On l'obtient comme le sel de potasse; mais il est entièrement insoluble dans un liquide qui contient une certaine proportion d'ammoniaque libre, et c'est pour cela qu'il se précipite en une poudre brune, et que le liquide reste décoloré. Le pré-

cipité se dissout dans l'eau pure avec une couleur brune, et si l'on évapore la solution dans le vide sur du chlorure de calcium, on obtient un résidu noir qui ne se dissout plus dans l'eau.

Vanadiates.

On peut obtenir ces sels pour la même base, de différentes couleurs et à plusieurs degrés de saturation. A cause de cette circonstance, j'eus beaucoup de difficulté, au commencement de mes recherches, à arriver à un résultat certain relativement à l'état de saturation de ces sels. Pour ne pas embarrasser le lecteur dans ces difficultés, j'exposerai d'abord mes expériences sur les changemens de couleur, souvent instantanés, des vanadiates, et je rapporterai ensuite celles par lesquelles le degré de saturation a été déterminé.

Les vanadiates avec un excès d'acide sont toujours d'un rouge orange, ou quelques-uns seulement jaunes; ce qui pourtant pour la plupart dépend des dimensions des cristaux, parce que les plus gros sont généralement rouges. Mais, parmi les sels neutres, il y en a plusieurs qui, formés de la même base, sont tantôt incolores, tantôt fortement colorés en jaune. Cette dernière couleur paraît appartenir primitivement à ces sels, et c'est pour cela que presque toutes les bases donnent des sels neutres d'un jaune plus ou moins pur avec l'acide vanadique; mais plusieurs des bases puissantes, nommément tous les alcalis et les terres alcalines, les oxides de zinc, de cadmium, de plomb, et dans son genre aussi celui d'argent, donnent en outre des sels incolores sans qu'il s'en-

ıive une différence dans la neutralité des sels. Généra-
ꞔment le sel jaune tend à se décolorer par la chaleur; à
ne certaine température, qui n'atteint pas encore 100°,
l se décolore très-promptement, qu'il soit en dissolution
u mis dans un liquide dans lequel on le chauffe. Les
els qui peuvent être décolorés perdent aussi leur couleur
ans le secours de la chaleur, lorsqu'on les abandonne
ssez long-temps à eux-mêmes, surtout lorsque la base
st en excès, ce qui est nécessaire pour les sels jaunes
les alcalis, lorsqu'ils doivent se décolorer, quoique cet
xcès ne soit pas combiné avec le sel, et puisse être
ussi bien de la potasse carbonatée que caustique.

Ce qui suit peut servir d'exemple pour les changemens qui arrivent dans cette circonstance. Si l'on dissout de l'acide vanadique dans de l'ammoniaque caustique par digestion dans une bouteille fermée, on obtient finalement une dissolution d'un jaune de feu, qui contient du bivanadiate d'ammoniaque. Si, après le refroidissement, on transvase la dissolution, qu'on la mêle avec de l'ammoniaque caustique, de sorte que le liquide présente une forte réaction alcaline, qu'on la partage en deux parties, dont l'une est chauffée jusqu'à ce qu'elle se soit décolorée, et l'autre laissée dans son état naturel, qu'on les expose alors, l'une près de l'autre, à une évaporation spontanée; la solution qui a été chauffée donnera un sel incolore, et la solution colorée donnera un sel jaune. Le résultat est entièrement le même, lorsqu'on mêle de l'alcool aux solutions; celui-ci précipite de l'une un sel en poudre blanche, et de l'autre un sel en poudre d'un jaune de citron.

Si l'on dissout du vanadiate d'ammoniaque incolore

dans l'eau chaude, et que l'on précipite par cette di
lut on une dissolution de chlorure de baryum, le
lange devient jaune aussitôt, et donne un précipité ja
gélatineux. Si l'on chauffe la moitié de ce mélange
une lampe à esprit de vin, le précipité et le liquid
décolorent soudainement. Le précipité jaune se déco
ordinairement de lui-même, au bout de douze heu
L'analyse fait voir qu'ils ont tous deux exactemen
même composition. Ainsi il est clair qu'il existe e
les vanadiates jaunes et les vanadiates incolores
différence analogue, comme entre les sels de l'a
phosphorique rougis et non rougis, c'est-à-dire q
forment des modifications isomériques.

Je me servis, pour déterminer la capacité de sat
tion de l'acide vanadique, du vanadiate pur d'am
niaque et du chlorure de baryum. Dans une expérie
j'instillai une dissolution du premier dans le dern
dans une autre, je fis le contraire. J'échauffai alors
des précipités jusqu'à ce qu'il fût décoloré, et je rec
lis l'autre qui était jaune; mais avant un lavage comp
il devint presque incolore, et après avoir été dessé
il l'était complètement. Dans les deux cas, la neutr
des sels ne fut point altérée. Le vanadiate de baryte
desséché à 60°, tant qu'il perdit encore de son po
après quoi il fut pesé et rougi doucement. Le sel en
chaud était d'un jaune pâle; mais en se refroidissan
devint incolore. Il perdit aussi une portion d'eau
combinaison. Alors le sel encore chaud fut traité
l'acide sulfurique concentré, qui le dissolvit avec
couleur rouge. On ajouta à cette dissolution asse
sulfate de potasse pour que la masse se changeât

sulfate acide de potasse. Cette masse fut tenue quelque temps en fusion rouge, refroidie, dissoute dans l'eau bouillante, et filtrée. Le sulfate de baryte fut porté sur un filtre, parfaitement lavé, rougi et pesé. En vain cherchai-je à précipiter le sulfate de baryte pur de la dissolution rouge dans l'acide sulfurique; il passa soit avec l'eau seule, soit avec une addition d'acide hydrochlorique; je ne réussis pas mieux après avoir décomposé préalablement l'acide vanadique par l'alcool. Dans tous les cas, le sulfate de baryte qu'on obtint jaunit en le chauffant au rouge.

a) 4,604 gr. de vanadiaté de baryte laissèrent, après avoir été chauffés au rouge, 4,3375 gr. de sel anhydre et perdirent ainsi 0,2665 gr. d'eau.

b) 4,2885 gr. de sel rougi donnèrent 2,98 gr. de sulfate de baryte, correspondant à 1,9449 gr. de baryte, et par conséquent à 2,3436 gr. d'acide vanadique. Dans le premier corps, il se trouve 0,20325 gr. d'oxigène, et dans le dernier 0,6093 grammes; mais $0,20325 \times 3 = 0,60975$.

L'eau dans *a*), réduite d'après la quantité analysée, s'élève à un peu plus d'un atome, mais évidemment à cause de l'eau hygroscopique retenue. Le résultat de l'expérience est 0,256 d'eau; il aurait dû être 0,228.

1,608 gr. de vanadiate de baryte donnèrent 0,0895 gr. d'eau et laissèrent 1,06 gr. de sulfate de baryte, correspondant à 0,69536 gr. de baryte dont l'oxigène s'élève à 0,0727 gr. L'acide vanadique = 0,82514 gr. contient 0,2145 gr. d'oxigène, ou trois fois autant que la base. L'eau en contient 0,0778 gr., ce qui s'accorde avec l'expérience précédente.

1,305 gr. de vanadiate d'ammoniaque incolore, purifié par la cristallisation et desséché en poudre fine à 60°, ayant été rougis dans un creuset de platine, laissèrent 1,0125 gr. d'acide vanadique fondu. La perte de 0,2925 consistait en ammoniaque et en eau. Il s'ensuit des expériences précédentes, que la quantité d'acide vanadique obtenue correspond à 0,1879 gr. d'ammoniaque; d'après cela, la quantité d'eau s'élève à 0,1046 gr., dont l'oxigène, à un excès insignifiant près, est $\frac{1}{3}$ de celui de l'acide. Par conséquent les sels analysés étaient

$$\dot{B}a\,\dddot{V} + \dot{\underline{H}} \text{ et } \underline{N}\,\underline{H}^3\,\dddot{V} + \dot{\underline{H}}.$$

Les analyses des bivanadiates d'alcalis furent beaucoup plus difficiles et ne donnèrent jamais un résultat parfaitement exact, parce qu'on ne put obtenir l'alcali exempt d'acide vanadique, sous quelque forme que ce fût, et à cause de cela, on obtient toujours trop de base et pas assez d'acide. Je dissolvis dans l'acide hydrochlorique le sel rougi, je mêlai la dissolution avec un peu de sucre, la fis digérer jusqu'à ce qu'elle fût devenue bleue, la précipitai avec de l'ammoniaque, et lavai le précipité avec de l'eau à laquelle j'avais ajouté un peu d'ammoniaque; mais j'obtins pourtant encore un peu de vanadium dans le liquide filtré. Je le fis évaporer, je chassai l'ammoniaque et je pesai le résidu. Mais quoique cette analyse n'ait jamais donné deux fois autant d'acide que dans le sel neutre, la différence était si petite qu'il ne me reste point le moindre doute que dans ces sels 1 atome de base ne soit combiné à 2 atomes d'acide.

Les vanadiates n'ont aucun goût particulier qui pro-

vienne de l'acide. S'ils sont mêlés à un acide, ils deviennent rouges ; mais cette couleur disparaît souvent quelque temps après, et si on les évapore, il se dépose à la fin une masse rouge qui, si la quantité de l'acide ajouté n'est pas plus grande qu'il n'est nécessaire pour la saturation de la base, est un sel avec un grand excès d'acide. Avec l'infusion de noix de galle, ils donnent après quelque temps un liquide foncé comme de l'encre. Ils sont la plupart insolubles dans l'alcool.

Vanadiate de potasse. — Le sel *neutre* est incolore, facilement soluble dans l'eau, et se concentre, par l'évaporation spontanée, en un sirop qui peu à peu se prend en une masse saline d'un blanc de lait, sans cristallisation déterminée. Lorsque le sel, avant l'évaporation, contient un excès de potasse, on peut l'en séparer, parce que le sel neutre se dissout difficilement dans l'eau froide, et surtout lorsqu'elle est alcaline. Le sel indissout ressemble à une terre blanche. Il se dissout lentement, mais complètement, dans l'eau froide, et après l'évaporation, le liquide redevient sirupeux, avant que le sel ne se solidifie. Il fond assez facilement ; il est jaune et transparent tant qu'il est en fusion ; mais il devient blanc en se figeant. Il n'est point dissous par l'alcool. J'ai fait plusieurs expériences pour découvrir si le sel de potasse avait une modification jaune ; je ne suis pourtant arrivé jusqu'à présent à aucun résultat. Une fois il arriva que le liquide décoloré, lorsqu'il était près de sa plus grande concentration, devint successivement jaune, et le sel solidifié était d'un jaune de citron ; ceci peut pourtant provenir d'une faible quantité de bivanadiate.

Le *bivanadiate de potasse* peut s'obtenir en fondant le sel neutre avec l'acide vanadique, même aussi en faisant bouillir le sel avec l'acide, mais dans aucun de ces cas toute la masse de sel n'est changée en bivanadiate de potasse. J'ai ordinairement préparé ce sel de la manière suivante :

Du vanadiate de potasse neutre dissous dans l'eau (un excès d'alcali ne nuit pas) fut chauffé jusqu'à l'ébullition; de l'acide acétique concentré fut ensuite ajouté peu à peu en petites quantités, et à chaque fois le tout fut agité jusqu'à ce que le précipité qui se formait fût redissout. (Lorsque le sel contient un peu d'acide silicique, il est précipité par l'acide vanadique sans être redissous.) On peut à la fin ajouter de l'acide acétique en excès, sans qu'il se fasse un précipité. On laisse alors refroidir le liquide, que l'on a eu soin de filtrer dans le cas où il aurait été trouble; il a alors une couleur d'un rouge-orangé foncé, et dépose, lorsqu'il est très-concentré, un beau sel rouge, en petits cristaux réunis en une croûte qui recouvre le vase; lorsqu'au contraire le liquide a été étendu, il se cristallise en lames brillantes, dont la couleur est d'un jaune d'autant plus pur que le liquide est plus étendu et que la quantité qui cristallise est plus petite. Lorsqu'on a décanté l'eau-mère, on débarrasse les cristaux d'acétate de potasse adhérent avec de l'esprit de vin 50 c. On peut précipiter le sel de l'eau-mère avec l'alcool de manière que le liquide soit incolore. Lorsque l'esprit de vin est ajouté peu à peu et bien agité, le sel se précipite en écailles d'un jaune de citron qui brillent dans le liquide comme le bimargarate de soude dans une dissolution

de savon. Ce sel se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Il montre pourtant une propriété singulière lorsqu'on le dissout de nouveau dans l'eau. Si on a employé beaucoup d'eau que l'on chauffe lentement en agitant continuellement, le sel se dissout assez facilement sans altération; mais si l'on n'a pris que très-peu d'eau, et qu'on l'ait échauffée, par exemple, dans une capsule de métal sur une lampe à esprit de vin, le sel se change au fond de la capsule en sel neutre, qui se dissout, et il reste de l'acide vanadique contenant un peu de potasse, et cela arrive presque inévitablement lorsque le sel a perdu auparavant son eau de cristallisation. Le sel n'est pourtant pas tout décomposé, mais seulement une certaine quantité; de sorte que le liquide conserve sa couleur et dépose en se refroidissant du bivanadiate de potasse. Le sel neutre reste dans l'eau-mère. Mais de cette disposition à se décomposer, résulte une contradiction très-remarquable dans la manière suivante de se comporter. Si l'on mêle une dissolution froide concentrée de ce sel dans l'eau avec de la potasse caustique que l'on ajoutera en petites quantités et en agitant, on remarque, lorsque l'alcali est en certain excès, que le liquide commence à se troubler. Si on le laisse pendant quelques instans, on voit se précipiter des écailles cristallines, jaunes, brillantes, de bivanadiate de potasse, et l'on peut de cette manière précipiter la plus grande partie du sel dissous. Il était à présumer que l'alcali caustique devait neutraliser promptement ce qui était dissous, mais il n'en est pas ainsi. Remarquant ce phénomène pour la première fois, je présumai naturellement que le sel précipité était

du vanadiate de potasse neutre jaune, mais je trouvai que sa dissolution ne se décolorait pas par l'ébullition, qu'il était jaune après la fusion, et était dissous par l'eau avec une couleur jaune, qu'il n'était pas précipité par le chlorure de baryum, etc., propriétés qui distinguent le bivanadiate de potasse du neutre. Si au contraire la potasse est instillée dans une dissolution chaude dans laquelle le sel n'a pas encore été déplacé (*verdrängt*) par un alcali, il se change en sel neutre; le liquide perd sa couleur, et par le refroidissement il ne se fait aucun précipité. Si l'expérience est faite avec une dissolution froide, le liquide alcalin précipité est jaune. J'espérais que, précipité par l'alcool, il me donnerait un sel neutre jaune. J'obtins bien un précipité jaune, mais il verdit peu à peu dans le liquide. Ceci est une conséquence de l'action de la potasse sur l'alcool et l'acide, et n'a lieu que d'une manière insignifiante lorsque la solution du sel n'est pas mêlée à plus de potasse qu'il n'est à peu près nécessaire pour saturer la moitié de l'acide. Mais dans ce cas aussi le précipité jaune est principalement du bivanadiate de potasse. Le bivanadiate de potasse contient 10,42 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est trois fois celui de l'acide. Si l'eau est chassée par la chaleur, le sel qui reste a une couleur d'un rouge de brique. Le sel fond assez facilement, mais il laisse de l'acide vanadique retenant de la potasse lorsqu'on le dissout de nouveau dans l'eau.

Vanadiate de soude. — Le sel neutre se comporte entièrement comme le sel de potasse. Le bivanadiate de soude cristallise, par une évaporation spontanée, en gros cristaux transparens d'un rouge orange, qui aban-

donnent dans un air sec leur eau de cristallisation, et deviennent jaunes et opaques, sans que leur forme change. Il est insoluble dans l'alcool.

Le *vanadiate de lithion* est très-soluble dans l'eau. Le sel neutre est incolore et se dépose d'un liquide sirupeux en groupes de cristaux ronds, qui sont composés de rayons minces partant d'un centre commun. Le bivanadiate cristallise aussi dans une dissolution jaune sirupeuse en gros cristaux d'un rouge orange qui perdent dans un air sec leur eau de cristallisation. Il n'est point assez insoluble dans l'alcool pour qu'il soit précipité au point que le liquide soit entièrement décoloré, comme cela arrive pour les précédens.

Le *vanadiate d'ammoniaque* est le plus remarquable des sels de cette classe, parce que c'est lui qui donne le vanadium dans un état pur. On obtient le sel neutre en saturant une dissolution d'un des sels précédens avec le sel ammoniac que l'on y met en un morceau et que l'on y laisse tant qu'il s'en dissout encore un peu. Il se forme alors, par double décomposition, du vanadiate d'ammoniaque, qui est presque insoluble dans un liquide contenant du sel ammoniac en dissolution, et qui se précipite en une poudre blanche. Cette poudre fut portée sur un filtre, et lavée d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, et ensuite avec de l'alcool de 60 c., jusqu'à ce que tout le sel ammoniac fût enlevé. Le sel fut alors dissous dans de l'eau bouillante à laquelle on avait ajouté un peu d'ammoniaque ; on le laissa se cristalliser, et il forma une croûte composée de grains cristallins. On ne l'obtient pas par une évaporation spontanée mieux cristallisé. C'est un sel incolore à demi trans-

parent qui, après avoir été parfaitement séché, se sépare bien du verre. A une température plus élevée, il est décomposé de manière que l'ammoniaque se dégage d'abord, et le sel devient brun; l'acide se réduit ensuite en partie, il se dégage un mélange d'ammoniaque, d'azote et d'eau, et il reste du vanadiate d'oxide de vanadium. Cependant lorsque le sel est décomposé promptement à une vive chaleur dans un creuset couvert, on obtient pour résidu un mélange de sous-oxide, d'oxide et de vanadiate d'oxide de vanadium. La cause en est que, puisque le sel commence toujours par devenir acide, il se dégage de l'ammoniaque, qui a un effet réducteur sur les parties fortement échauffées déjà libres d'ammoniaque, et qu'enfin il reste dans le milieu une partie d'acide vanadique, qui a perdu son ammoniaque à une température insuffisante pour sa réduction en oxide, et qui forme alors du vanadiate d'oxide de vanadium. Lorsqu'on fait bouillir ce résidu d'abord avec de l'ammoniaque caustique, et qu'ensuite on le dissout dans un acide, il reste du sous-oxide non dissous. Le sel ammoniacal est très-peu soluble dans l'eau froide. Il s'y dissout non-seulement très-lentement, mais encore en quantité insignifiante. Il est dissous beaucoup plus promptement par l'eau chaude, particulièrement lorsqu'elle est bouillante. Lorsque l'eau cependant ne contient pas d'ammoniaque libre, la dissolution devient jaune. Cela ne provient pas de ce qu'une partie de la base s'est volatilisée, car cela a lieu également dans une bouteille fermée et presque remplie, placée dans de l'eau bouillante; il est précipité en jaune aussi bien par l'alcool que par le sel ammoniac. Ce dernier ne le précipite pourtant pas parfaitement, et lorsque

dans la préparation du sel une de ses parties est de la modification jaune, cette partie est bien précipitée avec la blanche, mais elle se redissout lorsqu'on lave le précipité avec de l'eau faiblement chargée de sel ammoniac, pas assez forte cependant pour ne rien dissoudre du sel blanc. J'ai déjà dit plus haut que ce sel contenait 8 pour cent d'eau.

On obtient le bivanadiate de la même manière que celui de potasse. Sa dissolution est d'un rouge orange; il se dépose, par une évaporation spontanée, en gros cristaux réguliers, transparens et d'un rouge jaune; mais par un refroidissement rapide, les cristaux sont petits et irréguliers. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Vanadiate de baryte. — Le sel neutre est tantôt jaune, tantôt incolore. Lorsque du chlorure de baryum est précipité par un vanadiate d'alcali incolore, on obtient néanmoins le sel jaune qui se sépare en une masse gélatineuse d'un jaune orange, qui se rassemble promptement par la chaleur, et devient blanche. La même chose arrive après quelques heures, lorsque le sel est laissé dans le liquide. On ne remarque aucune altération dans la neutralité. Le sel de baryte se dissout dans l'eau en quantité notable ; le jaune colore la solution en jaune, et le blanc la laisse incolore. Par l'évaporation spontanée d'une telle dissolution, le verre se couvre de petits grains cristallins blancs. A une chaleur parfaitement rouge, ce sel fond, comme la colophane, en une masse transparente d'un brun jaune foncé que l'acide sulfurique concentré dissout avec une couleur rouge. Il contient 5 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau de cristallisation,

qu'il abandonne à la chaleur rouge. Il paraît jaune tant qu'il est chaud; mais par le refroidissement il redevient blanc. On obtient le bivanadiate en mêlant du chlorure de baryum avec du bivanadiate de potasse; en abandonnant le mélange à une évaporation spontanée, le sel de baryte se cristallise en petits cristaux jaunes, courts, prismatiques, peu solubles dans l'eau. Lorsqu'au lieu d'évaporer la solution on y ajoute de l'alcool par petites quantités jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, alors le sel se précipite après quelques instans en écailles brillantes d'un jaune de citron.

Vanadiate de strontiane. — Les deux combinaisons ressemblent à celles de la baryte; elles sont pourtant plus solubles dans l'eau, de sorte que le chlorure de strontium ne précipite pas de suite le vanadiate d'ammoniaque; mais quelque temps après le sel se cristallise en une croûte blanche sur les parois du verre. Le vanadiate acide donne des cristaux brillans d'un jaune d'or.

Le *vanadiate de chaux* est encore plus soluble que les deux précédens, et ne peut être précipité par l'alcool, même d'une dissolution étendue. Par une évaporation lente, il se sépare de la solution mélangée en une croûte blanche ordinairement jaunâtre. Ni les sels de chaux, ni ceux de strontiane ne deviennent jaunes lorsqu'ils sont mêlés avec un vanadiate d'alcali. Ces trois terres donnent des sels basiques d'abord jaunes, ensuite incolores, qui sont insolubles dans l'eau, et qui après quelque temps se précipitent, lorsque la dissolution de la terre dans l'eau est mêlée à son vanadiate. Le sel calcaire précipite le plus difficilement. Le bivanadiate de chaux cristallise en cristaux assez gros d'un rouge orange.

Le *vanadiate de magnésie* est très-soluble dans l'eau, et on l'obtient en faisant bouillir de la magnésie blanche avec de l'acide vanadique pulvérisé et un peu d'eau. La solution est incolore, et donne, par l'évaporation spontanée, un sirop qui peu à peu se fige en une masse composée de petites écailles cristallines rondes, formées d'aiguilles qui partent d'un même centre. Le bivanadiate est peu soluble dans l'eau, est précipité par l'alcool en une poudre jaune, et donne, par l'évaporation spontanée, des lames jaunes.

Vanadiates d'alumine et de glucine. — Ces terres ne donnent qu'un sel neutre, jaune, peu soluble et pulvérulent, qui n'est point décoloré par l'ébullition, et se dissout par les lavages avec une couleur jaune. Le sel de glucine est beaucoup plus soluble que le sel d'alumine. Les bivanadiates se comportent comme les neutres.

Vanadiate d'yttria. — Le sel neutre est précipité avec une couleur jaune. Le bivanadiate reste dans la dissolution.

Vanadiate de zircone. — Le sulfate de zircone n'est précipité ni par les vanadiates d'alcali neutres, ni par les bivanadiates. Il se colore pourtant en jaune, même par les sels neutres.

Vanadiate de thorine. — Le sel neutre est jaune et se précipite. Il est insoluble, même lorsque le liquide est bouillant. Le bivanadiate est soluble dans l'eau.

Vanadiate d'oxidule de manganèse. — Le sel neutre se dissout dans l'eau avec une couleur jaune. On l'obtient par la double décomposition du vanadiate d'ammoniaque avec le chlorure de manganèse en excès. On

peut abandonner le mélange jaune à l'évaporation spontanée; le sel de manganèse se cristallise en petits cristaux noirs, qui donnent une poudre rouge, et qui se redissolvent dans l'eau avec une couleur jaune. Ce sel peut aussi être précipité par l'alcool en une poudre d'un jaune de rouille, qu'on dissout de nouveau dans l'eau et qu'on fait cristalliser. Les cristaux qu'on obtient ainsi sont encore noirs. Le bivanadiate est précipité par l'alcool avec une couleur jaune. Il cristallise pourtant dans une dissolution jaune en petits grains rouges qui ont une tendance au brun.

Vanadiate d'oxidule de fer. — En mêlant une dissolution d'un sel d'oxidule de fer avec du vanadiate de potasse, on obtient un précipité d'un brun gris foncé, si semblable à celui que l'on obtient avec les vanadinites, que l'on pourrait présumer qu'il s'est formé du vanadinite basique d'oxide de fer. Il se dissout aussi dans l'acide hydrochlorique avec une couleur verte. Le bivanadiate



de potasse donne un précipité d'un vert foncé; après un certain temps, le liquide devient vert et le précipité gris. Au bout de vingt-quatre heures, le liquide redevient jaune, et le précipité gris a pris une apparence cristalline.

Vanadiate d'oxide de fer. — Celui obtenu en précipitant du vanadiate neutre par une dissolution de sulfate d'oxide de fer, se redissolvit d'abord; mais bientôt le précipité devint constant, avec une couleur d'un jaune de paille. Le bivanadiate se précipite aussi; il a la même couleur, mais quelque temps après il prend une apparence cristalline.

Vanadiate d'oxide de cobalt. — Le sel neutre est

insoluble, d'un jaune de paille tirant sur le rouge. Le sel acide est soluble, mais est précipité par l'alcool avec une couleur jaune de rouille.

Vanadiate d'oxide de nickel. — Le sel neutre, aussi bien que le sel acide, est soluble dans l'eau; ils sont précipités par l'alcool, le premier avec une couleur jaune, le second avec une couleur d'un jaune brun. Le sel neutre, après avoir été dissout dans l'eau et évaporé, donne une masse d'un jaune foncé non cristalline. Le sel acide, au contraire, donne de petits cristaux d'un jaune foncé. Ces sels ne sont point dissous par l'ammoniaque.

Le *Vanadiate d'oxide de zinc* est précipité avec une couleur blanche, et est insoluble dans l'eau bouillante. Le sel acide est soluble et donne, par une évaporation spontanée, des cristaux transparens d'un rouge orange.

Vanadiate d'oxide de cadmium. — Le sel neutre se précipite en partie de dissolutions concentrées avec une couleur jaune. La plus grande partie se cristallise ensuite en une croûte cristalline blanche. Avec le temps, le précipité jaune devient aussi blanc. Le sel acide est soluble et n'est point précipité.

Vanadiate d'étain. — Aucun des sels des oxides d'étain n'est précipité par les vanadiates, mais le chlorure neutre d'étain, mêlé avec du vanadiate d'ammoniaque, devient d'abord jaune, et, lorsque le liquide est abandonné pendant vingt-quatre heures à lui-même, il se décolore. Il reste jaune avec le sel d'oxide d'étain.

Vanadiate d'oxide de plomb. — Le sel neutre se précipite avec une couleur jaune. Il est aussi obtenu en précipitant l'acétate de plomb par un bivanadiate : le li-

quide devient acide. La couleur de ce sel s'altère peu à peu ; après vingt-quatre heures, il est décoloré et réduit en un petit volume; il se fond facilement, et est alors jaune ; il est soluble dans l'eau pure, et diminue continuellement lorsqu'on le lave; il est facilement dissout, à une douce chaleur, par l'acide nitrique même étendu. Pourtant, lorsqu'il est dissout dans un acide plus concentré, et que la dissolution est chauffée jusqu'à l'ébullition, alors il se précipite une poudre brune, qui est un vanadiate d'oxide de plomb combiné avec un grand excès d'acide. Le sel neutre n'est point décomposé en le faisant bouillir avec un carbonate alcalin, même lorsqu'il est précipité nouvellement et encore humide.

On obtient le bivanadiate en précipitant du nitrate d'oxide de plomb avec du bivanadiate de potasse : il est d'un jaune orange, et conserve sa couleur; l'eau avec laquelle on le lave se colore en jaune ; il fond facilement; il est rouge après le refroidissement et cristallise.

L'acide sulfurique ne sépare pas plus complètement l'oxide de plomb de l'acide vanadique que la baryte. Pour le séparer, il faut que le sel soit fondu avec le sulfate acide de potasse.

J'ai dit plus haut que le prétendu chromate de plomb de Zimapan ne contient pas d'acide chromique, mais bien de l'acide vanadique. Ayant eu à ma disposition un petit morceau de ce minéral, je pensai qu'il serait intéressant d'en rechercher plus approximativement la composition quantitative.

Le minéral, dans son ensemble, était bien incolore, mais il était entremêlé d'hydrate d'oxide de fer qui, au prime abord, lui donnait une apparence brunâtre ; il ne

contient pas d'eau combinée chimiquement. A l'état de poudre fine, il fut d'abord traité par le carbonate de soude et évaporé plusieurs fois jusqu'à siccité. Je trouvai dans le sel de soude une trace d'acide arsénique dont la quantité pour 1,3 gr. du minéral était trop insignifiante pour pouvoir la déterminer, et un peu de chlorure de sodium, mais point d'acide phosphorique. J'obtins de la poudre traitée par le carbonate de soude, en la faisant fondre avec le sulfate acide de potasse, 1,325 gr. de sulfate d'oxide de plomb. Dans une autre expérience, j'obtins de 1,002 gr. 1,036 gr. de sulfate d'oxide de plomb.

1,036 gr. de poudre du minéral, chauffés doucement, furent dissous dans de l'acide nitrique tiède et très-étendu ; ce qui se fit facilement, et il resta 0,0075 gr. d'hydrate d'oxide de fer, qui visiblement étaient mêlés mécaniquement. Le nitrate d'argent précipita de la dissolution 0,1065 gr. de chlorure d'argent, contenant 0,0263 gr. de chlore, et correspondant à 0,1031 gr. de chlorure de plomb. L'excès d'oxide d'argent fut précipité par un peu d'acide hydrochlorique; le liquide fut évaporé et mêlé ensuite avec de l'acide sulfurique pour chasser l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique; on ajouta du sulfate de potasse, et la masse fut fondue dans un creuset de platine. Après sa dissolution dans l'eau, il resta du sulfate d'oxide de plomb, qui fut lavé avec de l'eau bouillante et rougi. Il pesait 1,071 gram., qui correspondent à 0,7878 gr. d'oxide de plomb. L'ammoniaque ne précipita de la liqueur que des traces insignifiantes d'oxide de fer et d'alumine à l'état de vanadiates basiques. Ces recherches montrent que si l'on détermine l'acide vana-

dique par la perte, le minéral contient, d'après la quantité examinée :

Chlorure de plomb	chlore, 0,0263 ; plomb, 0,0768	0,1031
Oxide de plomb,	0,7878 — 0,0827 =	0,7051
Acide vanadique,		0,2213
Gangue,		0,0075
		1,0370

Comme on peut le voir par ce résultat, la quantité d'oxide de plomb ne convient pas pour celle de l'acide vanadique ; mais puisqu'il montre, sous quelque rapport que ce soit, que le sel est basique, il est probable que le chlorure de plomb l'est aussi, et qu'il est composé comme dans des cas déjà connus $= Pb\,\underline{C} + 2\,\dot{P}b$. Ainsi 0,1654 gr. de la quantité susdite d'oxide de plomb sont combinés avec le chlorure de plomb : d'après cela, il reste pour le vanadiate 0,5398 gr., dont l'oxigène s'élève à 0,0387 gr. Celui de l'acide vanadique est 0,0572 gr. mais $387 \times 1\frac{1}{2} = 580,3$, c'est-à-dire que l'acide vanadique contient $1\frac{1}{2}$ autant d'oxigène que l'oxide de plomb et le sel est $\dot{P}b^2\,\ddot{V}$. Par conséquent le vanadiate d'oxide de plomb de Zimapan est composé sur 100 part. de 25,33 de chlorure de plomb basique, 74,00 de vanadiate basique d'oxide de plomb, et 0,67 de gangue.

Le *Vanadiate d'oxide de cuivre* est soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite avec une couleur jaune. Après sa dissolution dans l'eau et son évaporation, il reste une masse d'un jaune foncé qui n'est pas cristalline. Le sel acide se dépose peu à peu, d'un mélange de sulfate

d'oxide de cuivre avec du bivanadiate de potasse, en une croûte jaune cristalline sur les parois du verre.

Vanadiate d'oxide d'urane. — Le vanadiate neutre et le bivanadiate sont précipités avec une couleur jaune de citron pâle, plus faible que celle de chacune des parties composantes.

Vanadiate d'oxidule de mercure. — La plus grande partie du sel neutre est retenue dans la dissolution lorsque le nitrate d'oxidule de mercure est précipité par le vanadiate d'ammoniaque. Le liquide ressemble d'abord à un lait d'un jaune foncé; mais au bout de quelque temps, il devient limpide en laissant déposer un faible précipité. Le bivanadiate se précipite de suite avec une couleur d'un rouge orangé.

Vanadiate d'oxide de mercure. — Le sel neutre est précipité avec une couleur d'un jaune de citron pur; le liquide, surnageant, reste pourtant jaune. Le sel acide n'est même pas précipité par l'alcool. Le vanadiate d'oxide de mercure n'est point complètement décomposé même au rouge. Il fond et cristallise. Lorsqu'il est pourtant mêlé avec un carbonate alcalin, sa distillation au rouge naissant en sépare du mercure métallique.

Vanadiate d'oxide d'argent. — Si l'on mêle une dissolution neutre de nitrate d'argent avec du vanadiate d'ammoniaque en poudre, il se forme un précipité jaune qui, par l'agitation, perd peu à peu sa couleur et devient blanc. Lorsqu'on le chauffe alors doucement, il jaunit de nouveau, mais la couleur est plus faible que celle qu'avait d'abord le précipité. La même chose arrive aussi lorsqu'on le laisse vingt-quatre heures dans le liquide. La dissolution de vanadiate d'ammoniaque donne égale-

ment un précipité jaune, mais le changement de couleur ne s'opère pas si visiblement, parce que le précipité devient très-gélatineux. Le sel acide est d'un jaune orange foncé avant de rougir, et cristallise en se refroidissant. Les sels d'argent sont solubles tant dans l'acide nitrique que dans l'ammoniaque; celle-ci pourtant ne dissout le sel acide que lorsqu'elle est étendue; et en ajoutant de l'ammoniaque concentrée, ce qui était dissout se précipite avec une couleur jaune. Le vanadiate d'argent n'est point parfaitement décomposé par l'acide hydrochlorique, ni par la voie humide, ni lorsqu'il est rougi dans un courant de gaz hydrochlorique. Le chlorure d'argent qui se forme contient toujours de l'acide vanadique.

Vanadiates verts.

Lorsque le vanadiate d'oxide de vanadium est combiné avec une faible quantité d'un alcali quelconque, on obtient un sel vert soluble qui, lorsque la dissolution est concentrée convenablement, peut être évaporé jusqu'à siccité, sans s'oxider davantage. Il est difficile de dire comment l'on doit considérer ces sels. Ils peuvent, d'un côté, être regardés comme des sels doubles de base vanadiatée et vanadiée; mais d'une autre part, on peut les considérer avec plus de probabilité comme des hypovanadiates. Une expérience qui paraît s'accorder avec la dernière supposition est que, lorsque le vanadiate de potasse est mêlé avec de la potasse caustique en excès, mais assez faible pour qu'il n'en résulte pas un précipité, et que cette dissolution est mêlée à une dissolution de potasse caustique dans l'alcool, il se forme un précipité jaune

qui, comme nous l'avons vu précédemment, est un bi-vanadiate de potasse. Lorsqu'on laisse pendant vingt-quatre heures ce précipité dans l'alcool, il devient peu à peu d'un vert de gazon foncé, et se dissout alors dans l'eau avec une couleur verte foncée. Il est clair que cette dissolution peut être représentée par $\dot{K}\,\ddot{V}\,\ddot{V}$. Après une lente évaporation, elle redevient jaune, en se changeant en bivanadiate; il est possible aussi qu'elle ne soit qu'une combinaison de vanadiate de potasse avec du vanadiate d'oxide de vanadium, ou même un simple mélange. D'une autre part, à la supposition que ces sels peuvent être des hypovanadiates, on peut opposer le fait qu'ils sont décomposés par un excès de base, surtout à l'aide d'une douce chaleur; que le vanadiate, qui est insoluble avec un certain excès de potasse caustique, est précipité visiblement avec sa couleur noire ou d'un brun foncé. Les carbonates alcalins se colorent en brun sans rien précipiter. Il faut pourtant, pour cela, une certaine quantité d'alcali, et employer aussi ordinairement l'action de la chaleur.

Ces sels verts ne cristallisent point. J'ai cependant obtenu la combinaison d'ammoniaque en cristaux verts, en exposant à l'air une dissolution d'hydrate d'oxide de vanadium, dans du carbonate d'ammoniaque, dans un verre cylindrique haut et étroit; il se forme alors au fond du verre, par une plus haute oxidation de l'oxide de vanadium, des cristaux radiés d'un vert noir. Parmi les sels verts, il n'y a de solubles dans l'eau que ceux qui ont des bases alcalines; avec les autres bases, on obtient des précipités qui ont ordinairement une couleur d'un vert plus ou moins foncé. Leurs dissolutions éten-

dues se changent promptement, à l'air, en vanadiates, et deviennent jaunes ou incolores.

Sulfosels.

Je ne les ai que peu étudiés, et je ne puis à peu près que dire qu'ils existent.

Les *Sulfovanadiates*, avec une base alcaline, se dissolvent dans l'eau avec une couleur qui ressemble à celle du porter anglais. On peut les obtenir en décomposant des sels oxigénés par le bi-hydrosulfate d'ammoniaque, ou en dissolvant l'acide vanadique dans les hydrosulfates alcalins, ou encore en faisant fondre des substances contenant du vanadium avec du carbonate de potasse et du soufre; le sulfovanadiate qui se forme est ensuite dissout par l'eau. La dernière méthode est très-bonne à employer pour retirer le vanadium de différentes combinaisons. Les acides précipitent de ces dissolutions dans l'eau du sulfure de vanadium, combiné à une certaine quantité de base, lorsque l'acide n'a point été ajouté en excès suffisant. On doit éviter, lorsqu'on veut employer ces sels pour retirer ou séparer le vanadium, d'y mêler des combinaisons de chlore, car l'acide hydrochlorique les décompose à l'instant même de la précipitation, et le liquide devient presque toujours bleu; ce qui arrive au contraire rarement avec l'acide sulfurique, au moins à un degré remarquable. Le sulfovanadiate de potassium est précipité de sa dissolution aqueuse par l'alcool avec une couleur de cinabre foncée et passablement belle qui tourne au brun par le lavage et le rassemblement du précipité. Il est dissout par l'eau, et la dissolution évaporée

dans le vide donne une masse d'un brun noir, terreuse, et nullement cristalline, qui se dissout complètement dans l'eau. Lorsque l'acide vanadique est dissout dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, et que la dissolution est promptement évaporée, on obtient un précipité d'un gris blanc, qui est un mélange de soufre et de sulfovanadiate d'ammonium avec un excès de sulfure de vanadium, et qui, par la distillation, donne de l'eau, du soufre et du sulfure d'ammonium. Avec les radicaux des terres alcalines, on obtient des sulfovanadiates, qui, précipités de liquides concentrés, se dissolvent un peu dans l'eau, et peuvent être obtenus cristallisés.

Les *sulfovanadites* se distinguent dans leurs dissolutions par une couleur d'un rouge pourpre, qui le dispute en beauté à celle des manganésiates. Ceux avec les terres alcalines sont peu solubles, bruns, et tirent sur le pourpre. Pour obtenir ces sels avec leur vraie couleur, il faut que les sels d'oxide de vanadium ne contiennent point d'acide vanadique, ou tout autre oxide métallique, et que les hydrosulfates soient libres d'excès de soufre, c'est-à-dire récemment préparés.

(*Annalen der Physick*, XXII, 1.)

RECHERCHES *chimiques sur la Betterave*,

PAR M. PELOUZE,

Répétiteur à l'École polytechnique.

LA culture de la betterave est aujourd'hui si répandue dans les départemens du nord de la France, les pro-

duits qu'on en retire sont si importans et si nombreux, qu'un travail sur cette plante, pour peu qu'il présente quelques faits nouveaux, ne peut manquer d'exciter l'intérêt des chimistes et des agronomes.

Jusqu'à présent on a vainement cherché un procédé exact pour la détermination des quantités de sucre contenues dans la betterave, et il a été par conséquent impossible de fournir aux fabricans des données sur lesquelles ils pussent se fonder pour juger des qualités des racines qu'ils emploient. On comprend facilement l'utilité d'un procédé qui donnerait avec précision la richesse saccharine de ces racines. Avec son aide, rien ne serait plus facile que d'apprécier les qualités comparatives des différentes variétés de betteraves, et l'influence qu'exerce sur ces précieuses racines la nature du sol et des engrais. Le procédé que j'ai trouvé pour arriver à ce but est de la plus grande simplicité, et je n'ai pas besoin de dire qu'il est d'une extrême exactitude, puisqu'il est presque littéralement le même que celui que M. Gay-Lussac a indiqué pour l'analyse des liquides spiritueux. Ce procédé, comme on le prévoit déjà, consiste à transformer le sucre de la betterave en alcool, et à mesurer la force de ce dernier corps au moyen de l'alcoomètre centésimal. Je ne pouvais cependant être certain de la bonté de ma méthode analytique qu'autant qu'il n'existerait pas de sucre de raisin dans la betterave; car, dans le cas où il y en aurait eu, le procédé que j'indique eût été évidemment vicieux.

Une autre circonstance pouvait encore, sinon détruire, au moins affaiblir l'intérêt de mes résultats; je

veux parler du sucre liquide ou incristallisable dont quelques chimistes admettent l'existence dans la canne et dans la betterave.

La mannite aussi, si elle se trouvait dans cette racine comme elle existe dans celle de carotte (1), et si elle fermentait, comme le dit le Dr Pallas, *Journal de Chimie médicale*, t. III, la mannite, dis-je, eût dérangé mes spéculations; mais les expériences suivantes prouvent que le seul sucre contenu dans la betterave est celui qui est identique avec le sucre de canne, et que la mannite ne se développe dans le jus de betterave que pendant son altération.

Une betterave blanche, dite de Silésie, a été coupée en tranches très-minces et mise en contact à 30 degrés avec de l'alcool à 85 centièmes. Quelques gouttes d'une dissolution très-étendue de potasse ont été versées dans la liqueur pour saturer la petite quantité d'acide libre de la betterave. Au bout de trente-six heures, l'alcool ne s'était pas sensiblement coloré. Évaporé à une très-douce température, il a laissé un résidu d'un blanc très-légèrement grisâtre, que l'on a desséché au bain-marie, et traité ensuite par de l'alcool à 97 centièmes, distillé trois fois sur de la chaux vive. Cet alcool n'a pas dissous la moindre trace d'un sucre quelconque. Par l'évaporation, il n'a laissé dans la capsule qu'une très-petite quantité de matière grasse dépourvue de saveur. Ainsi il n'y a pas de sucre de raisin dans la betterave,

---

(1) Mémoire de M. Vauquelin sur la racine de carotte, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. 43.

comme sa réaction toujours acide pouvait le donner à penser. Il n'y a pas non plus de mannite. Ces deux substances se seraient dissoutes dans l'alcool à 97 centièmes, où on les aurait retrouvées, car elles y sont solubles.

Le résidu insoluble dans l'alcool était parfaitement blanc, en très-petits grains brillans au soleil, entièrement soluble dans l'alcool et dans l'eau. Il offrait, en un mot, tous les caractères d'un beau sucre, sauf une légère saveur due aux sels qui se rencontrent toujours en petite proportion dans la betterave.

Cette expérience prouve, si je ne me trompe, qu'il n'y a pas de sucre incristallisable ou liquide dans cette racine, puisque, s'il y en avait eu, on l'aurait retrouvé, soit dans l'alcool anhydre, soit dans la matière insoluble dans ce liquide. Or, cette matière est solide et n'attire pas plus l'humidité de l'air que le sucre raffiné, tandis qu'il est impossible de bien dessécher le sucre incristallisable. Il n'est pas à douter que la canne non altérée ne présente le même résultat que celui que j'ai obtenu avec la betterave, et il est certain, au moins pour moi, que le sucre incristallisable, dont la présence est si préjudiciable au fabricant, est toujours produit pendant l'altération de cette racine à l'air, et pendant le travail très-long auquel on la soumet.

Pour avoir un point de départ sur lequel je pusse compter pour la détermination des quantités de sucre contenues dans la betterave, j'ai fait l'expérience suivante que j'ai répétée trois fois.

J'ai desséché parfaitement, au bain-marie, du sucre candi très-pur, réduit en poudre fine; j'en ai dissous

35 grammes dans environ 450 gr. d'eau, à laquelle j'ai ajouté de la levure de bière bien lavée, en quantité suffisante pour déterminer la transformation du sucre en alcool. Ce mélange a été introduit dans un flacon auquel était adapté un tube recourbé plongeant dans le mercure. La température de ce flacon a été soutenue à 18 ou 30° pendant quinze jours. Au bout de ce temps, le mercure remontant dans le tube, j'ai regardé la fermentation comme terminée, et j'ai versé ma liqueur avec les eaux de lavage dans une cloche graduée. J'ai obtenu ainsi 500 cent. cub. d'un liquide spiritueux, dont j'ai soumis une partie à la distillation dans l'appareil de M. Gay-Lussac pour l'essai des vins : 3 volumes de cette liqueur m'ont donné un liquide spiritueux à + 15° marquant 13,5 degrés centésimaux. $\frac{13,5}{3} = 4,5$. 500 cent. cub. de la liqueur provenant de la fermentation de 35 gr. de sucre, contiennent donc 22,5 cent. cub. d'alcool anhydre, et par conséquent 100 gr. de sucre en donnent 64,28 c. c.

Si 500 gr. de betterave donnaient 64,28 cent. cub. d'alcool, ou un demi-litre de liqueur spiritueuse, marquant 4,5 degrés centésimaux, il y aurait évidemment dans cette quantité de betterave 35 grammes de sucre, ou 7 pour $\frac{0}{0}$. Je remarque que j'ai choisi à dessein les quantités de sucre et d'eau indiquées ci-dessus, parce que c'est à peu près dans ce rapport qu'elles se trouvent dans les betteraves. J'ai constamment opéré sur 500 grammes de racine, et la manière qui m'a paru la plus commode consiste à réduire la betterave en pulpe très-fine au moyen d'une petite râpe, à en exprimer fortement le suc à travers une toile, et à épuiser le résidu par des lavages et des

compressions réitérés. Le suc exprimé, réuni aux eaux de lavage, est introduit avec une suffisante quantité de levure de bière dans un flacon disposé comme je l'ai indiqué ci-dessus. La fermentation marche d'abord très-vite, et elle est terminée au bout de douze à quinze jours, si la température a été suffisamment élevée, ce qu'on reconnaît à l'absorption du mercure dans le tube. On mesure à + 15° le volume du liquide fermenté, et pour en reconnaître la force alcoolique, on suit de point en point le procédé indiqué par M. Gay-Lussac pour l'analyse des vins et des esprits. Comparant ensuite la quantité d'alcool obtenu, soit d'après son volume, soit d'après son poids, avec celui fourni par le sucre pur, on arrive d'une manière très-simple et très-rigoureuse à la connaissance exacte de la richesse saccharine de la betterave soumise à l'expérience; et comme il n'existe ni sucre de raisin, ni sucre incristallisable dans cette racine, ce procédé d'analyse fait voir facilement la limite des perfectionnemens susceptibles d'être introduits dans nos sucreries indigènes. Les fabricans les plus habiles n'obtiennent pas plus de 5 pour $\frac{0}{0}$ du poids de leurs betteraves. Des essais multipliés m'ont prouvé qu'elles en contiennent ordinairement environ le double de cette quantité, d'où il est facile de prévoir que la chimie promet encore d'immenses améliorations à nos fabriques; car, entre 5 pour $\frac{0}{0}$ qu'on obtient en pratique et 10 pour $\frac{0}{0}$ qu'indique l'analyse, il y a certainement beaucoup de marge.

J'ai toujours eu soin de prendre les densités du suc des betteraves que j'ai soumises à l'analyse, afin de m'assurer s'il existait quelque rapport constant entre

ces densités et les quantités de sucre ; mais ces rapports sont extrêmement variables, non pas seulement entre les betteraves semées sur des terrains différens, mais encore entre ces racines cueillies les unes à côté des autres le même jour. Cependant on peut dire avec assez de certitude qu'une betterave dont le suc a beaucoup de densité contient beaucoup de sucre. L'inverse n'a pas toujours lieu : telle betterave dont le suc sera moins pesant que celui d'une autre, pourra cependant contenir plus de sucre, et on conçoit qu'alors l'extraction de ce sucre doit être plus facile, puisque la betterave de laquelle on le retirera sera plus dépouillée de matières étrangères.

De toutes les variétés de betteraves, les plus riches en sucre sont celles à peau rose et à chair blanche. Les petites sont presque toujours plus sucrées que les grosses ; mais les quantités de sucre qu'elles contiennent sont loin de compenser ce qu'elles ont de moins en poids. Ces observations sont applicables à toutes les variétés de ces racines.

Les betteraves qui atteignent un poids de 12 à 15 livres, comme on en rencontre quelquefois, sont celles qui contiennent, à poids égaux, le moins de sucre. J'en ai examiné plusieurs, dont une, pesant environ 8 kilogrammes, contenait 6,8 pour $\frac{0}{0}$ de sucre, c'est-à-dire plus d'une livre.

Les fabricans de sucre desquels j'ai reçu des betteraves ne m'ont pas tous envoyé des renseignemens sur la nature de leurs terres et des engrais qu'ils y ont mis ; mais les expériences nombreuses faites avec des betteraves de Bondues, village à deux lieues de Lille, m'ont appris

que des terres très-fortement fumées, telles que celle sur lesquelles on a récolté du tabac l'année précédente, donnent des betteraves d'une grosseur considérable e d'une richesse saccharine égale à celles généralemen plus petites semées dans des terres où les engrais ont ét plus épargnés. On estime que le poids des betterave récoltées dans le champ dont je parle l'emporte de plu de moitié sur celui des betteraves d'un champ voisin o il n'a pas été récolté de tabac l'année dernière. Comm ces betteraves ne se travaillent pas avec plus de difficulté que les autres, que la densité de leur suc, ains que leur qualité, est la même, il est clair que leur produits en sucre et en pulpe seront une fois plus considérables que ceux des autres champs. Le prix de locatio des terres est loin d'être dans une semblable proportion.

J'ai fait à diverses époques des essais comparatifs su ces betteraves et sur d'autres semées dans leur voisinage. Le tableau suivant indique le résultat de me expériences.

VARIÉTÉS de BETTERAVES.	DATES des EXPÉRIENCES.	DEGRÉS A L'ARÉOMÈTRE de Baumé à + 15° centigr.	DENSITÉ A + 15°.	SUCRE POUR 100.
Betterave blanche de Bondues (champ de tabac)	2 septembre	5,6	1,0382	5,8
— blanche de Bondues	2 —	5,1	1,0347	6,2
— blanche de Bondues (champ de tabac)	6 —	5,5	1,0375	6,8
— blanche de Bondues	6 —	5,7	1,0389	7,2
— blanche, *id.* (tabac)	9 —	5,1	1,0347	7,2
— blanche de Bondues	9 —	5,1	1,0347	7,5
— blanche, *id.* (tabac)	15 —	5,8	1,0396	8,0
— blanche de Bondues	15 —	6,0	1,0411	8,0
— blanche, *id.* (tabac)	22 —	6,2	1,0425	8,3
— blanche de Bondues	22 —	6,0	1,0411	8,5
— blanche, *id.* (tabac)	28 —	6,4	1,0439	9,0
— blanche de Bondues	28 —	6,3	1,0432	9,2
— rose (champ de tabac)	28 —	6,4	1,0439	9,8
— rose de Bondues	28 —	6,4	1,0439	9,8
Betterave blanche de Famars, près Valenciennes	13 —	5,7	1,0389	7,2
— rouge (même champ)	13 —	5,4	1,0368	6,6
— blanche à peau rose (même champ)	13 —	6,6	1,0453	9,2
— rose de Famars	27 —	6,4	1,0439	9,8
— blanche, *id*	27 —	6,2	1,0425	8,5
— jaune, dite de Castelnaudary, *id*	27 —	6,5	1,0446	9,0
— rouge de Famars	27 —	7,5	1,0519	9,0
Betterave, porte-graine, de 2 ans	17 —	1,9	1,0126	0
— rose montée de 1 an	28 —	7,0	1,0482	7,5
— blanche des environs de Dunkerque	20 —	6,3	1,0432	8,2
— à peau rose, *id*	20 —	6,6	1,0453	9,5
— blanche de la fabrique de M. Crespel, à Arras	31 —	7,0	1,0483	9,5
— à peau rose, *id*	31 —	7,2		10

Ces analyses ne sont qu'une très-petite partie de celles dont je me suis occupé, malgré le temps et les peines que nécessite un pareil travail. J'espère en être dédommagé par les indications utiles que je serai dans peu de temps à même de donner aux fabricans, sur le meilleur mode de culture qu'ils ont à suivre pour obtenir de bons résultats.

J'ai fait un assez grand nombre d'autres expériences que je me propose de faire connaître aux fabricans; mais comme elles sortent un peu de la nature des matières que traitent ordinairement les Annales, je les passerai sous silence. Je me bornerai à ce qui a plus particulièrement rapport à la partie chimique du travail.

La betterave, quelle que soit sa variété, est toujours acide; mais son acidité est si faible, qu'un litre de jus n'exige, terme moyen, pour être complètement neutralisé, que 0,288 gr. de carbonate de potasse.

100 grammes de betterave, réduits en pulpe fine, après avoir été exprimés fortement et lavés à plusieurs reprises, ont laissé un résidu qui, desséché au bain-marie, s'est réduit à 2gr.,5. En fabrique, 100 parties de betterave donnent 70 parties de jus et 30 part. de pulpe, dans lesquelles il y a, d'après cette expérience, 27p.,5 de suc, qui sont pour ainsi dire perdus; car on n'estime qu'à 3000 f. la valeur des résidus d'une fabrication de 100 mille kilog. de sucre. On perd donc chaque jour en fabrique le quart des betteraves que l'on travaille, indépendamment du sucre incristallisable qui se forme pendant l'extraction. La cause en est sans doute due à l'imperfection des râpes et des moyens de pression; car, en réduisant les betteraves en pulpe fine, au moyen

d'une petite râpe à main, et exprimant fortement dans une toile, par torsion, je n'ai jamais obtenu plus de 10 à 12 pour cent de résidu.

100 grammes de betterave, brûlés dans une capsule de platine, ont laissé 0,40 de cendres formées de silice, d'alumine, de potasse, de chaux, d'oxides de fer et de manganèse, combinés avec les acides phosphorique, carbonique, sulfurique et hydrochlorique.

100 grammes de jus ont donné à peu près les mêmes résultats. Ces expériences, plusieurs fois répétées, ont laissé des cendres formant depuis 3 jusqu'à 6 millièmes du poids des betteraves.

Toutes les betteraves que j'ai examinées m'ont donné de l'acide malique et de l'acide oxalique en traitant leur suc par l'acétate de plomb basique, et décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré.

La mannite, comme je l'ai déjà dit, n'existe pas dans le jus de la betterave; elle est un produit de son altération à l'air. Cette substance, qu'il est très-facile de se procurer en grande quantité, ne fermente pas par son mélange avec la levure de bière, comme le dit le docteur Pallas : 30 grammes de mannite, dissous dans 200 gram. d'eau, à laquelle j'ai ajouté quelques grammes de levure de bière, ont été introduits dans un flacon que j'ai entretenu pendant douze heures à la température de + 30°. Au bout de ce temps, il ne s'était dégagé aucune bulle de gaz, et le liquide distillé marquait 0° à l'alcoomètre. Cette expérience a été répétée sur la mannite extraite de la manne des frênes.

Je ne m'étendrai pas davantage sur l'analyse de la betterave, parce que je n'y ai vu autre chose que ce

qu'ont vu MM. Payen, Dubrunfaut et les autres chimiste qui s'en sont occupés. Les matériaux que l'on rencontr toujours sont : l'albumine, une substance azotée, l ligneux, l'acide pectique libre et les acides malique e oxalique combinés avec la potasse, l'ammoniaque et l chaux. Quant à la plupart des autres substances, elle ne s'y rencontrent qu'accidentellement, et sont relative aux terrains sur lesquels la betterave a été récoltée.

La chaux que l'on emploie pour les défécations, étan très-soluble dans l'eau chargée de sucre, doit se retrouve en grande partie dans le suc traité par cet oxide. Plu sieurs expériences m'en ont donné depuis 1 gr. jusqu'à 1,5 gr. par litre de jus déféqué. Je note ce fait, parc qu'une trop grande quantité de chaux dissoute avec l sucre peut le décomposer, comme l'a observé Daniell et comme s'en est assuré depuis M. Becquerel.

La dissolution de chaux et de sucre dans l'eau, aban donnée à l'air, laisse déposer, au bout de six semaines des cristaux rhomboédriques de carbonate de chau hydraté. Ces cristaux sont décomposés par l'eau, sui vant les expériences de M. Becquerel. J'ai pu m'e procurer une petite quantité. Ils étaient parfaitemen cristallisés, et contenaient 5 proportions d'eau pour un proportion de carbonate de chaux. Je me propose d préparer de nouveau une plus grande quantité de ce se curieux, afin d'en mieux examiner toutes les pro priétés. Il est possible et même probable qu'il s'en trouv dans les mélasses des fabricans de sucre indigène.

Je termine ici l'exposé de mes expériences, et m propose d'insérer dans un journal d'agriculture celle

qui ont plus particulièrement trait à la partie industrielle et pratique de la fabrication du sucre indigène.

L'inspection du tableau ci-dessus fait voir que les différentes variétés de betteraves, ainsi que les mêmes variétés provenant de pays différens, contiennent à peu de chose près la même quantité de sucre, c'est-à-dire environ dix pour cent de leur poids. Cette grande richesse saccharine ne doit avoir rien d'étonnant. Je tiens de MM. Blanquet et Harpignies que, dans leur fabrique de Famars, près Valenciennes, ils obtiennent, pour 100 part. de betteraves, un peu plus de 5 p. de sucre, 2 ½ de mélasse et 30 de pulpes. Or, ces pulpes contiennent 27,5 de suc et 2,7 de sucre pur.

Sur *la Composition de l'Acide sulfovinique*,

Par MM. Wohler et Liebig.

La composition de l'acide sulfovinique, d'une très-grande importance pour la théorie de la formation de l'éther, a été l'objet des recherches de plusieurs chimistes, dont les résultats ne sont nullement d'accord.

M. Hennel l'envisage comme une combinaison de gaz oléfiant avec de l'acide sulfurique. M. Sérullas y admet encore une certaine proportion d'eau, de manière qu'il regarde cet acide comme formé d'acide sulfurique anhydre et d'éther.

D'après les expériences de MM. Dumas et Boullay, en opposition avec celles que nous avons citées, l'acide

sulfovinique est une combinaison d'acide hyposulfurique avec l'huile douce de vin, et ce dernier est composé, d'après leur analyse, de 2 atomes de carbone et 3 atomes d'hydrogène. Les expériences de MM. Hennel et Sérullas s'accordent donc en ce point, que l'acide sulfovinique contient du carbone et de l'hydrogène dans le rapport du gaz oléfiant; elles sont en opposition avec celles de MM. Dumas et Boullay, en ce que ces chimistes ont trouvé de l'hydrogène dans un rapport plus grand, et moins d'oxigène qu'il n'en faudrait pour former de l'eau avec cet excès d'hydrogène.

La théorie de M. Sérullas et de M. Hennel ne se laisse point démontrer directement, parce que l'acide isolé ne peut être soumis à l'analyse, et parce qu'il est bien possible que, en analysant divers sulfovinates, on arrive à des résultats tels que tout se réduise à une dispute de mots.

Admettons, par exemple, qu'il existe des sulfovinates qui renferment de l'eau de cristallisation, dont on ne peut pas les débarrasser, sans en même temps décomposer l'acide. Dans ce cas, l'acide sulfovinique, dans l'un de ces sels, peut être considéré comme une combinaison d'*éther* avec de l'acide sulfurique, tandis que, dans un autre, on peut l'envisager comme une combinaison d'*alcool* et d'acide sulfurique.

Il est bien plus facile de démontrer que la théorie de MM. Dumas et Boullay ne peut être exacte. A l'aide de l'appareil que l'un de nous a décrit dans ces Annales, nous avons entrepris une analyse du sulfovinate de baryte sur une très-grande échelle. Les résultats que nous avons obtenus nous paraissent décisifs.

Le sulfovinate de baryte employé était cristallisé en grandes tables carrées et parfaitement limpides. Ces cristaux, chauffés à une température de 25 à 30°, blanchissent et deviennent opaques en perdant leur solubilité dans l'eau.

Dans cet état, on peut les réduire en une poudre sèche qui n'éprouve aucun changement à l'air; mais la température ayant été portée jusqu'à 40° à 45°, les cristaux tombés en efflorescence ne se laissent plus pulvériser, et, exposés à l'air, ils se fondent très-promptement en un liquide extrêmement acide, qui est mêlé avec du sulfate de baryte.

Il en résulte que ce sel ne renferme point d'eau de cristallisation, ou au moins qu'il n'en perd pas sans se décomposer.

Comme il ne peut être séché ni à une température élevée, ni à l'aide de la machine pneumatique sans qu'il s'altère, nous l'avons employé aussi sec qu'on peut l'obtenir par l'exposition à l'air, à la température ordinaire.

De 2,500 gr. de sulfovinate de baryte, il resta, après la calcination...... 1,374 de sulfate de baryte.
De 2,000 gr.......... 1,100
De 4,000............ 1,198

D'où l'on a 54,986 de sulfate pour 100 de sulfovinate; une autre partie du sel, étant mêlée avec du chlorate et du carbonate de potasse, fut calcinée, puis, traitée par de l'eau, saturée par de l'acide hydrochlorique et précipitée par du chlorure de baryum. 4,300 gr. de sulfovinate, traités de cette manière, ont donné 4,830 de

sulfate de baryte, ce qui correspond à 112,32 de sulfate de baryte.

Enfin 1,910 gram. de sulfovinate, brûlés avec de l'oxide de cuivre, fournirent 0,885 gram. d'acide carbonique et 0,527 d'eau.

Selon ces données, 100 parties de sulfovinate de baryte contiennent :

54,986 de sulfate de baryte ;
19,720 d'acide sulfurique ;
12,370 de carbone ;
3,060 hydrogène ;
9,864 oxigène ;
―――――
100,000 ;

ou

54,986 sulfate de baryte ;
19,720 acide sulfurique ;
14,390 hydrogène carboné } alcool ;
9,100 eau }
1,260 eau adhérente au sel ;
0,644 perte.
―――――
100,000.

Cette composition, exprimée en atomes, correspond

à 2 atomes d'acide sulfurique ;
1 de baryte ;
4 de carbone ; }
12 d'hydrogène ; } 2 at. d'alcool.
2 d'oxigène. }

Ainsi l'on peut considérer l'acide sulfovinique comme une combinaison d'acide sulfurique anhydre avec de l'acool, ou, ce qui est plus vraisemblable, comme une combinaison d'acide sulfurique hydraté avec du gaz oléfiant.

Nous répétons ici que le sel soumis à l'analyse n'avait pas été séché précédemment; de là l'excès de 1,260 p. c. d'eau. On a dû remarquer que la quantité d'acide sulfurique, déterminée en traitant le sel par le chlorate de potasse, dépasse un peu le double de celle qui, après la calcination du sulfovinate, reste combinée à la baryte; en effet celle-ci n'est que de 18,51 p. c., tandis que celle-là se monte à 19,72.

M. Gay-Lussac trouva un résultat analogue, car, pour 54,93 de sulfate de baryte, résidu de la calcination, il obtint 111,47 parties du même sel, qui provinrent de la précipitation du sulfovinate calciné.

On remarque de plus que la théorie donne un peu moins de carbone que l'analyse n'en indique : ces différences s'expliquent aisément, si l'on admet que, en faisant le mélange d'acide sulfurique et d'alcool absolu, il se forme de l'huile douce du vin combinée à de l'acide sulfurique (sulfate double d'éther et d'hydrogène carboné de M. Sérullas), dont une petite quantité reste mêlée au sulfovinate. Cette supposition se trouve pleinement confirmée dans le Mémoire de M. Wittstock, sur la préparation de l'éther. (Poggendorf, *Annalen*, t. xx, p. 461.) L'analyse précédente est constatée encore par l'expérience suivante.

En mêlant ensemble du sulfovinate de baryte cristallisé et du carbonate de potasse récemment calciné, puis

en chauffant, il se distille de l'alcool pur ayant une faible odeur éthérée, sans que le sel se noircisse. Cette expérience fait voir évidemment que l'acide sulfovinique ne peut être considéré comme une combinaison d'éther et d'acide sulfurique anhydre. En préparant du sulfovinate de baryte, si le mélange d'acide sulfurique et d'alcool est saturé par du carbonate de baryte provenant du sulfure de baryum précipité avec du carbonate de potasse, la liqueur prend une forte odeur d'ail qui ne disparaît pas par l'évaporation. Cette odeur devient même tout-à-fait insupportable, si l'on sature le mélange par du sulfure de baryum; l'évaporation donne dans ce cas, à ce qu'il nous paraît, un sel de forme différente, et qui est moins soluble que le sulfovinate de baryte.

Pendant la combustion du sulfovinate de baryte par l'oxide de cuivre, nous avons constamment observé la formation de l'acide sulfureux, dont la production dépend de ce que le sulfovinate de baryte, vu sa nature savonneuse, en s'agglomérant sous le pilon, ne peut être intimement mélangé avec l'oxide de cuivre; il s'ensuit que, par l'action du cuivre métallique réduit sur l'acide sulfurique du sel, une certaine quantité de cet acide est décomposée. Nous n'avons pas négligé de faire passer le gaz produit par la combustion à travers un tube rempli d'oxide brun de plomb, qui avait été ajusté devant le tube rempli de chlorure de calcium.

Nous pouvons citer encore une preuve directe contre l'opinion de M. Boullay, que l'acide sulfovinique contient de l'acide hyposulfurique (ce qui est cependant déjà suffisamment démontré par les expériences de

M. Sérullas) ; car, en faisant passer du chlore à travers une dissolution de sulfovinate de baryte, la liqueur reste parfaitement claire, et il ne s'en précipite point de sulfate de baryte : on sait cependant que les hyposulfates ne sont pas changés en sulfates par l'action du chlore. En évaporant cette liqueur, le sulfovinate ne se décompose pas ; mais, au moment où il cristalliserait, il s'en dépose une quantité de sulfate de baryte d'un aspect grenu et cristallin. Quand on fait passer du chlore sur du sulfovinate de baryte renfermé dans une boule de verre, et qu'on chauffe, il se produit un peu d'éther, et de plus une grande quantité de chlorure de carbone qui s'en sépare sous forme de gouttes huileuses, et qui se reconnaît à son odeur pénétrante et produisant le larmoiement.

Réponse *à plusieurs Critiques insérées dans les* Annales de Chimie et de Physique, *juin* 1831.

Par MM. Henry fils et Plisson.

M. le docteur Just. Liebig, professeur très-distingué à Giessen, vient de publier, dans le dernier numéro des Annales de Chimie et de Physique (juin 1831), un Mémoire qui renferme la critique de plusieurs de nos travaux. Le talent de ce chimiste est trop connu pour qu'une semble attaque ne doive pas éveiller toute notre atten-

tion, et, nous dirons plus, nos craintes; cependant nous allons nous efforcer de répondre aux points sur lesquels porte cette critique. Nous nous garderons néanmoins d'imiter le ton souvent *déplacé* de cette note, parce que nous pensons qu'il n'a été le résultat que d'un peu *d'ignorance de notre idiome*, et nullement dicté par des motifs particuliers que nous nous expliquerions difficilement, n'ayant pas l'honneur de connaître M. Liebig (1).

Les reproches qui nous sont adressés portent sur des résultats analytiques et sur l'appareil dont nous nous sommes servis.

En ce qui concerne les analyses, nous ne pouvons parler que de celles du quinate de chaux et de l'acide de ce sel, les seules qu'ait faites M. Liebig.

Pour 100 parties de sel calcaire séché à 100°, nous

---

(1) Je ne puis supposer d'ailleurs que cette critique ait quelque rapport avec M. Pelouze, dont j'estime l'instruction et dont je reconnais toute la modestie, si M. Liebig le désire; car les discussions élevées entre ce jeune chimiste et moi sur l'existence de la *sulfosinapisine* n'ont pas la moindre coïncidence avec l'*acide quinique et la séparation de la chaux et de la magnésie*. La préexistence de la sinapisine, sujet de la question, est, j'ose le dire, décidée à mon avantage, ainsi qu'on peut le voir dans la note (*Journal de Pharmacie*, mai 1831, p. 274), à laquelle on n'a pas répondu. Quant à la seconde, on ne peut la regarder que comme une application de faits, aujourd'hui rectifiés, mais signalés encore dans la 4e édition de M. Thénard, 3e volume, p. 326, dans le *Dictionnaire des Sciences na-*

avons obtenu : acide 86,7, base 13,3, *par une calcination prolongée jusqu'à ce que le résidu ne fît plus effervescence avec les acides* (J[1]. de Ph., t. 15, p. 397). M. Liebig a trouvé au même sel desséché de 100 à 120°, la composition suivante : acide 87,6, base 12,4. On peut reconnaître que la concordance est assez rapprochée ; c'est ce qui nous explique comment, en admettant même comme défectueuse l'analyse élémentaire de l'acide quinine, la proportion calculée des quinates peut en être peu atteinte, puisqu'en effet la composition du quinate de chaux, qui sert de base, étant bonne, on a facilement un rapport comparatif entre l'oxigène de la base 4,299 et la quantité d'acide 100 calculé sec à 100°.

On jugera aisément par la faible différence entre les deux analyses du quinate calcaire, que, de 100 à 120°, cette proportion d'eau est très-petite.

Le professeur allemand attribue à une autre cause nos différences, et voici comment il s'exprime à ce sujet :

« Le résidu de carbonate de chaux obtenu par la cal-
« cination du quinate a été calculé par eux comme

---

turelles, t. 22, p. 144, et dans le *Journal de Pharmacie*, t. 11, p. 316.

Je dois m'étonner que ces applications fautives m'aient mérité de la part de M. Liebig des reproches tout-à-fait étrangers à la science, en me prêtant des intentions qui répugnent à mes habitudes. Ceux qui me connaissent peuvent, au reste, en apprécier la valeur, et juger si ma position et mon caractère m'auraient conduit à nuire en rien à l'avenir de M. Pelouze, ou de tout autre. O. H.

« *chaux pure.* On peut juger par là de la confiance que « méritent ces analyses. »

Il nous serait facile de *paraphraser* ces expressions dans notre réponse à M. Liebig, car il pourra *aisément* répéter ce que nous certifions encore, comme l'expérience vient de nous le prouver de nouveau : *le quinate calcaire exposé à une très-forte chaleur passe à l'état de chaux pure; et le résidu transformé en sulfate, sans aucune apparence d'effervescence, donne un poids qui équivaut à celui de cette chaux vive.*

Quelques lignes plus bas, on lit :

« Le carbonate de chaux pur, calciné le plus fortement possible dans un tube de combustion avec l'oxide « de cuivre, n'abandonna pas la moindre trace d'acide « carbonique; par conséquent on peut, sans commettre « d'erreur, évaluer la chaux qui reste après l'analyse « du sel calcaire par l'oxide métallique, comme formée « de carbonate de chaux. »

Cette conséquence, quand bien même elle serait vraie, ne nous paraît pas tout-à-fait logique, car si l'oxide de cuivre ne peut, à la température rouge obscur, décomposer aucune particule de carbonate calcaire tout formé, il n'est pas prouvé qu'il se comporte de la même manière, lorsque ce carbonate est en quelque sorte à l'état naissant.

Nous citerons encore un passage relatif au quinate basique de plomb. « On prépare ce sel, dit M. Liebig, d'après MM. Pelletier et Caventou et d'après « MM. Henry et Plisson, en traitant une quinate so« luble par le sous-acétate de plomb. Cependant,

« ajoute-t-il, on peut mêler ces deux sels sans obtenir « de précipité. »

Il nous était si facile de vérifier ce résultat inconcevable pour nous, que nous y avons procédé de suite; à l'instant où les deux solutés ont été mis en contact, ils se sont décomposés pour donner lieu au sous-quinate insoluble, sans addition d'ammoniaque. L'effet a été le même avec le quinate de chaux séché à 100° ou à 120° et plus. Dépend-il de la solubilité du quinate basique dans un excès du sous-acétate de plomb ou du quinate calcaire? C'est ce que nous pensons, d'après cette solubilité dont nous nous sommes assurés. Quand on voit une circonstance, si facile en apparence à réaliser, conduire à des résultats si opposés, on peut prévoir les dissidences qui peuvent partager les esprits sur des questions plus compliquées.

Nous passons maintenant à l'analyse de l'acide quinique (1). Nous l'avons annoncé formé de

Carbone	34,4320
Hydrogène	5,5602
Oxigène	60,0078
	100

(1) Dans cette analyse, l'une des premières que nous avons pratiquées, nous rappellerons que nous chassions alors le gaz de l'appareil en le remplissant de mercure après l'opération, et que dans le cas où la substance n'aurait pas été brûlée *complètement*, comme cela arrive quelquefois, il aurait échappé du carbone, inconvénient qui n'a pas

Ce qui nous avait conduit à le considérer comme composé théoriquement de

Carbone	34,1149.	2 at.	carbone	152,874
Hydrogène	5,5602.	4 at.	hydrogène	24,958
Oxigène	60,3249.	3 at.	oxygène	300,000
				477

N'ayant point encore opéré l'analyse des quinates, nous avions pris, comme tous les chimistes eussent pu le faire alors, le nombre 477 (le plus simple possible) pour celui de l'atome de cet acide, et en supposant l'analyse ci-dessus un peu exacte, nous devions retrouver ce nombre ou l'un de ses multiples dans les combinaisons avec les bases salifiables, puisque nous ignorions la capacité de saturation de l'acide quinique.

C'est ce qui aurait lieu en effet pour tout autre corps, le sucre de raisin, la salicine, l'asparagine, etc., dont le poids atomique, déduit de leurs analyses, pourrait différer un jour de celui de leur nombre proportionnel, sans que leur analyse élémentaire cessât d'être exacte, si ces corps venaient à former des combinaisons jusqu'ici inconnues et dans lesquelles leur quantité fût

---

lieu quand nous expulsons par un courant d'oxigène, ainsi que nous l'avons toujours fait depuis (*Journal de Pharmacie*, t. 16, p. 255, 263, 589). Cette analyse faite en 1829, fut intercalée comme exemple, sans aucun changement, dans un autre Mémoire, quinze mois après (*Journal de Pharmacie*, t. 16, p. 597), car nous la regardions alors comme assez exacte.

de 2, 3, 4, 5 fois, etc., aussi considérable que celle représentée par le nombre atomique assigné primitivement. Il nous restait donc, pour déterminer le nombre proportionnel de cet acide, à faire l'analyse des quinates. Nous nous sommes particulièrement attachés à celle du quinate de chaux; quelques autres nous ont paru y correspondre. Nous avons trouvé dans ce sel calcaire :

Acide	100	ou	2320
Base	15,34	ou	356
	115,34		2676

Est-il besoin de faire remarquer que si M. Liebig avait voulu apporter dans sa critique, non pas de la bienveillance, mais cette impartialité et cette *modération* que l'on doit attendre de savans d'un mérite aussi distingué que le sien, il aurait vu qu'en multipliant par 5 le nombre théorique 477 provenant de $O^3C^2H^4$, il aurait eu $O^{15}C^{10}H^{20}$ ou 2389, autre nombre qui ne diffère que dans le 3[e] chiffre de 2320 déduit de notre analyse du quinate.

Que ces explications nous eussent été demandées par un jeune élève, cela eût été facile à concevoir; mais qu'un professeur tel que M. Liebig dise, à cette occasion : « Quoique ces chimistes aient trouvé que l'acide qui- « nique contient 14 fois plus d'oxigène que la base par « laquelle il est neutralisé, ils furent néanmoins portés, « par des motifs inconnus, à n'y admettre que 3 atomes « d'oxigène. » Il faut lui supposer quelque sentiment particulier plutôt *qu'une profonde ignorance des proportions définies*. Il nous reste à examiner l'analyse de

l'acide quinique. Quand bien même la nôtre serait défectueuse, nous pourrions faire observer que M. Liebig a analysé une substance séchée à 120°, tandis que nous avons agi sur l'acide exposé à 100°, température adoptée par plusieurs analystes célèbres, comme offrant en général une chaleur plus facile à maintenir constante et une certitude plus réelle de dissiper l'eau non combinée, sans porter atteinte à la constitution chimique des corps. En admettant toutefois l'analyse de M. Liebig exacte, peut-elle détruire les principes du mode d'anayse que nous avons présentés? Nous osons dire que nous ne le pensons pas; car il suffira de rappeler qu'il est basé presque *tout entier* sur des faits adoptés et proposés par les chimistes les plus habiles. Il eût été plus rationnel de l'examiner et d'en discuter en détail les bases sans les proscrire en masse d'après un seul résultat signalé fautif.

Nous ne nous permettrons pas d'examiner *maintenant* le nouveau mode donné par M. Liebig, nous croyons seulement qu'il n'offre peut-être pas autant de simplicité que beaucoup d'autres publiés antérieurement, qu'il peut en cela même apporter quelques difficultés dans des mains moins sûres que les siennes. Enfin, pour terminer cette réponse, nous ferons remarquer que notre méthode, si *nouvelle* aux yeux de M. Liebig, nous a donné dans l'analyse de plusieurs alcaloïdes des concordances très-grandes avec ses résultats, si l'on fait attention surtout qu'il a agi sur ces corps séchés à 120° et nous à celle de 100°. Ce rapprochement est trop flatteur pour nous, pour que nous ne regrettions pas que M. Liebig ait gardé le silence sur ce point, en ne s'attachant

qu'à l'acide quinique ; nous pourrions regretter aussi que ce chimiste distingué n'ait point préparé ou purifié lui-même les bases végétales qu'il a analysées, s'il ne garantissait pas l'habileté de M. Merck qui les a isolées. Car, d'après le Rapport de la Société de Pharmacie (Journ. de Ph., t. 16, p. 385-386), où il a mérité un encouragement, il s'est élevé à ce sujet quelques observations capables d'infirmer un peu l'opinion du savant professeur allemand.

Nous ajouterons enfin que le moyen, pour apprécier l'azote des substances organiques et sur lequel nous avons plusieurs fois appelé l'attention (Journ. de Pharmacie, août 1831, p. 447-448), nous semble doué d'une grande exactitude, et à cette occasion, pour le démontrer, nous avons tout récemment analysé le *cyanure de mercure bien pur et séché à* 100°.

1 gramme a fo[illegible]i, à 18° et 0^{m}, 76 : azote humide, 0^{lit}, 094 pour moyenne.

D'où l'on a, à 0° et 0^{m}, 76 : gaz azote sec $\begin{cases} 0^{lit}, 0862 \\ 0^{gr}, 1093 \end{cases}$

La théorie, pour la composition du cyanure mercuriel pur, indique 0,1109.

L'appareil avait été rempli *exactement* d'acide carbonique, et les produits chassés ensuite par le même gaz : notre appareil étant d'une *très-grande simplicité*, et n'exigeant presque ordinairement qu'une ou au plus deux jointures, les chances pour les pertes sont moins fréquentes ; la disposition, la promptitude de son exécution sont également très-commodes. Nous espérons en conséquence que le temps et l'expérience décideront

cette question et nous rendront, quant à ce qui est utile et bon, la justice et la bienveillance que l'on doit attendre toujours de l'impartialité.

Additions.

A la suite du Mémoire de M. Liebig, M. Dumas, dont nous honorons tous le talent, nous critique aussi, et semble arriver à son tour pour *corroborer* sans doute l'attaque de M. Liebig. Il élève d'abord contre nous plusieurs réclamations au sujet *d'une loi sur les substances azotées* et du procédé *de contre-épreuve par la réduction de l'oxide de cuivre* dans l'analyse organique. Nous répondrons plus tard à la première allégation. Quant à la seconde, nous ne pouvons douter que l'idée première d'application n'appartienne à MM. Dumas et Pelletier, notre appareil seul diffère essentiellement de celui de ces chimistes. Au reste, si nous renonçons à la priorité de ce moyen, que ces messieurs consentent à trouver bon, nous ne pouvons qu'être flattés de nous être rencontrés avec des hommes aussi distingués. Nous estimons trop le caractère de M. Dumas pour ne pas nous empresser de lui rendre toute justice; nous aurions voulu aussi qu'au lieu d'attaquer *indirectement* nos procédés d'analyse, il se prononçât plus *ostensiblement* et signalât les points qui lui semblent défectueux. Il en existe sans doute, mais nous espérons que nos modifications seront un jour mieux goûtées, lorsque des mains habiles comme les siennes les auront améliorées. Le désir de la vérité l'a seul guidé, nous n'en doutons pas; en effet, nous répugnerions à lui supposer un peu de

susceptibilité de nous avoir vu arriver aussi sur un terrain frayé par les premiers maîtres et où il avait laissé lui-même peu de chose à faire. Cependant comme notre but a été, en profitant des écueils signalés par ces illustres devanciers, de rendre l'analyse organique plus *à la portée*, *en quelque sorte*, de tous ceux qui s'occupent de chimie, nous devions espérer quelques encouragemens plutôt que des critiques *indirectes* qui, malgré l'autorité d'un grand nom, peuvent ne pas rester toujours sans réplique.

Bulletin *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 6 *juin* 1831.

M. Robiquet, pharmacien, écrit pour faire connaître que l'auteur du Mémoire sur la Corse, couronné dans la dernière séance, est M. Robiquet, ingénieur en chef des ponts et chaussées.

M. Stevenson transmet quelques remarques sur l'endosmose et l'exosmose.

M. Auguste de Saint-Hilaire présente, de la part de M. Moquin, un Mémoire sur la famille des Chénopodées.

M. Le Sauvage adresse des Recherches sur l'organisation et les fonctions de la membrane caduque.

M. Guyon, ex-chirurgien major à la Martinique, envoie deux Mémoires : l'un, sur la fièvre jaune, est renvoyé à la Commission du cholera-morbus ; l'autre, sur un ver des Antilles, sera examiné par une commission spéciale.

M. Mulatier-Robert adresse deux bouteilles d'une encre de sa composition pour les faire examiner.

M. Valz présente un Mémoire sur un mode de formation de queues des comètes.

M. Magnin de Grandmont écrit une nouvelle Lettre sur les effets que l'immersion dans l'eau froide produit dans les cas de brûlures.

M. Dutrochet adresse de nouvelles Réflexions sur l'irrégularité des organes des végétaux.

Le Ministre du Commerce transmet une Réclamation de M. Duvallier concernant un travail qu'il avait présenté à l'Académie, et sur lequel il n'a pas été fait de rapport. On répondra que le Mémoire en question était dans les papiers de M. de Rossel, et qu'il n'a pas été retrouvé.

MM. Magendie, Blainville et Serres sont chargés d'examiner un Mémoire de M. Gerdy sur la circulation du sang, qui était déposé depuis le 28 mars.

L'Académie décide que la séance publique aura lieu, sans remise, le lundi 27 juin.

M. Darcet achève la lecture du Rapport sur les moyens à employer pour prévenir la falsification des actes et le blanchiment frauduleux de vieux papiers timbrés.

Le rapport et les conclusions sont adoptées.

M. Donné lit un Mémoire sur l'emploi de la gélatine comme substance alimentaire.

M. Coriolis lit un Mémoire sur le principe des forces vives dans les mouvemens relatifs des machines.

On donne lecture d'une Note de M. Tremblay sur les dénominations qu'il conviendrait d'adopter pour les nouvelles pièces en or de notre monnaie.

M. Dumas lit un Mémoire intitulé : *Analyse de la liqueur des Hollandais.*

Séance du 13 juin 1831.

M. Remy, médecin à Châtillon-sur-Marne, rend compte de l'Essai qu'il a fait du chlorure de chaux pour empêcher le développement de la petite vérole.

M. Cordier présente, de la part des auteurs, les numéros 7 et 8 des vues et coupes des principales formations géologiques du département du Puy-de-Dôme par MM. Lecoq et Bouillet.

M. Despretz communique quelques Expériences, dont il résulte :

1°. Que l'hydrate de baryte se décompose à une chaleur rouge soutenue ;

2°. Que l'azoture de fer peut se former directement en maintenant du fer d'une température rouge à l'action d'un courant de gaz azote ;

3°. Que tous les sulfates que la chaleur seule ne décompose pas, dégagent du soufre quand on les traite par le charbon ou par le gaz hydrogène à une forte chaleur rouge.

Le même physicien demande qu'il soit fait un rapport sur le thermomètre qu'il a proposé pour constater les températures de l'eau de la mer à diverses profondeurs. La description de cet instrument étant imprimée, il ne peut en être fait qu'un rapport verbal.

M. Darcet lit un Mémoire sur l'emploi alimentaire de la gélatine des os, en réponse aux Observations lues dans la dernière séance par M. Donné.

M. Adrien de Jussieu lit un Mémoire sur quelques causes des avortemens des fleurs et sur les irrégularités de leurs formes; il présente de plus un Mémoire intitulé : *Observations sur quelques plantes du Chili.*

L'Académie se forme en comité secret. La Commission chargée de décerner les prix de médecine et de chirurgie fondés par M. de Montyon, fait son Rapport.

L'Académie, après avoir discuté les propositions qui lui sont faites, prend les résolutions suivantes : Il sera accordé six mille francs à M. Courtois, pour la découverte de l'iode ; quatre mille francs à M. Coindet, pour avoir appliqué cette substance contre le goître, et indiqué l'emploi que l'on pourrait en faire contre les scrophules ; six mille francs à M. Lugol, pour avoir constaté la méthode à suivre pour cet emploi et en avoir obtenu d'heureux résultats ; deux mille francs à M. Sertuerner, pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine,

et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales.

Les Commissions respectivement nommées pour décerner le prix de physique, le prix d'Alhumbert et pour choisir une question pour 1833, font des propositions dont nous avons déjà publié les résultats.

Séance du 20 *juin* 1831.

L'Académie ordonne le dépôt au secrétariat d'un paquet cacheté, intitulé : *Notice sur quelques nouveaux faits découverts en physique et en physiologie*, par J.-J. Allard, auteur du moiré métallique.

M. Caplin adresse une carte des îles de Lapeyrouse, où il a employé un nouveau moyen pour représenter la saillie des terrains.

M. Adolphe Brongniart adresse un Mémoire sur l'insertion relative des diverses pièces de chaque verticelle floréal et sur son influence sur la régularité ou l'irrégularité des fleurs.

M. Donné adresse quelques Observations en réplique à celles de M. Darcet, relatives à la gélatine.

M. Baudeloque neveu adresse une Note sur des cas d'accouchemens laborieux, où il a employé son instrument pour broyer la tête de l'enfant mort.

M. Cordier communique une nouvelle Note de M. Rozet, sur la constitution géologique du pays d'Alger.

M. Jobard de Bruxelles adresse quelques Détails sur les nouveaux moyens de sondage qu'il emploie pour pénétrer à de plus grandes profondeurs qu'on ne l'a fait jusqu'à présent.

M. Foy, médecin, employé à Varsovie, annonce s'être inoculé le sang des malades attaqués du choléra, et envoie des certificats qui l'attestent.

M. Chevallier annonce avoir indiqué avant M. Remy la possibilité de prévenir la contagion de la variole par

le chlorure, et en avoir fait un emploi utile contre la rougeole.

On présente un fusil de l'invention de M. Lefort.

Séance du 4 juillet 1831.

M. Lassis demande de nouveau qu'il soit fait un rapport sur les écrits qu'il a présentés. La Commission chargée de cet examen est invitée à s'en occuper promptement.

M. Magnin de Grandmont entre dans de nouveaux détails sur l'emploi de l'eau froide contre la brûlure.

M. Civiale présente des Observations sur le prix qui a été donné à M. Leroy d'Etiolle.

M. le ministre des Travaux publics transmet une Lettre de M. Wetzel, et invite l'Académie à lui faire parvenir des renseignemens sur la découverte annoncée par ce mécanicien. La Commission à laquelle le Mémoire de M. Wetzel avait été renvoyé est engagée à faire un prompt rapport.

Le même ministre invite l'Académie à examiner un nouveau mode d'éclairage pour les salles de spectacle, par M. Robelin.

M. Vincent adresse une Description des effets du choléra-morbus à l'Ile-de-France en 1819. Elle est renvoyée à la Commission.

M. Brière de Boismont envoie de Varsovie plusieurs détails sur cette même maladie. La Lettre est aussi renvoyée à la Commission.

M. Dublac demande à l'Académie de lui prêter un local pour y fonder une école gratuite et publique, où il enseignerait l'emploi de son multinegraphe. Il lui sera répondu que l'Académie n'a pas de local à sa disposition.

M. Mitivier, gendre de M. Ivart, annonce à l'Académie la mort de cet académicien.

M. Giroux de Buzareingue se présente pour la place laissée vacante par la mort de M. Ivart. Sa Lettre est renvoyée à la section d'agriculture.

M. Cauchy adresse de Genève un Mémoire sur le calcul différentiel et le calcul des variations.

Des observations sur l'alimentation avec une seule substance ou avec des substances non azotées par M. Collard de Martigny, présentées par M. Blainville, sont réservées pour être lues.

M. Coulier envoie un Volume préparé par une méthode particulière et qu'il croit propre à le préserver des vers.

M. Grégory présente diverses Observations sur les dimensions des monnaies.

M. Latreille fait un Rapport sur un Mémoire de M. Lamarre-Picquot concernant les cocons du bombyx paphia.

M. Legrippe, pharmacien à Maronne, adresse un échantillon de viande conservé depuis 14 mois. Il indique son procédé de conservation, et invite l'Académie à le faire connaître si elle l'en croit digne.

M. Poisson rend compte d'un Mémoire de M. Gallois, relatif à la résolubilité des radicaux.

M. Adolphe Brongniart présente un Mémoire sur la structure et le mode d'accroissement des tiges dans quelques familles de plantes dicotylédones.

Le même naturaliste lit des Observations sur le mode de fécondation des Orchidées et des Cistinées.

Séance du 11 *juillet* 1831.

M. le ministre du Commerce adresse un Rapport du maire de Vouillé sur une chute d'aérolithe qui a eu lieu dans cette commune le 13 mai dernier.

Le Secrétaire écrira à M. le ministre pour le prier de faire venir un fragment de cet aérolithe, afin qu'on puisse le soumettre à l'analyse chimique.

M. Boubée adresse le Prospectus des courses géologiques qu'il fait tous les ans dans le midi de la France.

M. Chaponnier se plaint que la Commission des prix

Montyon n'ait pas parlé de son Mémoire sur l'emploi du carbonate de baryum contre les maladies scrophuleuses.

M. Serres déclare que ce Mémoire a été examiné attentivement, et que la Commission, à l'unanimité, a pensé ne pouvoir pas en faire mention.

M. Laignel présente le Modèle d'un nouveau chemin de fer.

M. Couverchel adresse des Observations sur les moyens d'éclairage de M. Robelin.

La Commission déjà nommée pour faire un Rapport sur le Mémoire de M. Donné concernant les propriétés nutritives de la gélatine, rendra également compte d'une Note de M. Roulin sur le même sujet.

M. Galli écrit qu'il a trouvé un moyen mécanique pour faire écrire soixante fois plus vite que par la méthode ordinaire.

M. Duvallier adresse un certain nombre de questions scientifiques.

L'Académie décide que M. Martin Saint-Ange pourra prendre au secrétariat de l'Institut, à titre de prêt et sur son récépissé, les planches d'un Mémoire qu'il avait présenté au dernier concours.

M. Babinet communique le résultat suivant : « Tous les cristaux négatifs colorés laissent passer en excès le faisceau qui subit la réfraction extraordinaire. Tous les cristaux positifs colorés transmettent, au contraire, en plus grande abondance le faisceau ordinaire. »

M. Babinet annonce qu'il a obtenu ce résultat à l'aide d'un appareil de M. Savart.

M. Savart déclare qu'il n'avait pas autorisé M. Babinet à faire usage de son nouvel instrument.

M. Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire sur les dents antérieures des mammifères rongeurs, où l'on se propose d'établir que ces dents, dites et déterminées incisives, sont les analogues des dents canines.

M. Becquerel lit l'Analyse d'un Mémoire dans lequel il examine les changemens qui s'opèrent dans l'état électrique du corps par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et les

modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.

M. de Cassini fait un Rapport favorable sur un Mémoire de M. de Jussieu, intitulé : *Observations sur quelques plantes du Chili.*

Le même membre rend un compte avantageux du Mémoire de M. Adolphe Brongniart, concernant l'insertion relative des diverses pièces de chaque verticelle floréal et son influence sur la régularité ou l'irrégularité des fleurs.

M. Dutrochet lit un Mémoire sur la respiration des plantes.

L'Académie procède au scrutin pour la nomination des commissaires qui présenteront des candidats à la place d'académicien libre, vacante par la mort de M. Coquebert de Montbret. MM. Poisson, Gay-Lussac, Thenard, Cuvier, Henri de Cassini et Villefosse obtiennent la majorité des suffrages.

FIN DU TOME QUARANTE-SEPTIÈME.

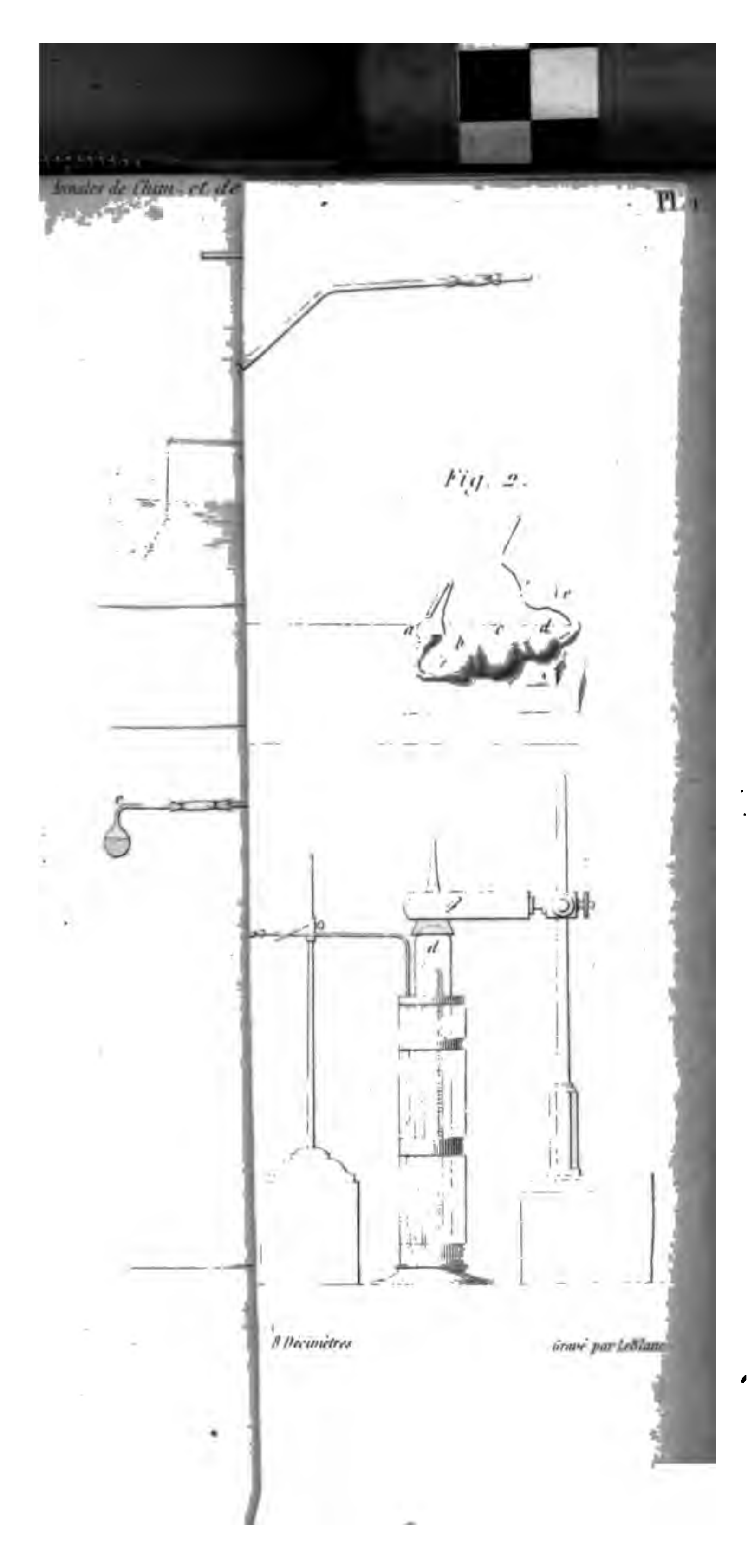
[redacted]

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	753,76	+25,0	60	751,16	+26,3	50	752,14	+26,7	48	753,27	+20,0	62	+26,7	+17,5	Nuageux.	N.
2	753,10	+20,8	70	753,37	+23,8	61	752,86	+24,8	60	753,46	+21,0	64	+24,8	+14,6	Couvert.	O.
3	753,14	+25,7	60	752,70	+27,7	50	751,80	+27,2	48	751,35	+23,0	55	+27,7	+18,5	Nuageux.	S. O.
4	749,12	+26,3	61	748,40	+28,5	60	74[illegible],23	+27,8	50	747,33	+17,5	85	+28,5	+16,8	Couvert.	N. E.
5	749,38	+18,0	84	749,80	+21,5	66	749,43	+24,5	60	751,00	+18,2	75	+24,5	+17,0	Très-nuageux.	S. O.
6	751,50	+22,3	65	751,14	+25,6	55	750,38	+18,8	68	749,73	+20,0	78	+25,6	+15,3	Très-nuageux.	S. S. E.
7	748,20	+23,2	66	748,00	+26,7	52	747,32	+17,5	70	747,23	+18,2	85	+26,7	+15,0	Nuageux.	S.
8	747,95	+19,3	80	748,85	+19,5	84	749,32	+21,3	75	751,50	+18,0	85	+21,3	+16,0	Pluie.	N.
9	754,56	+18,5	84	755,03	+21,5	80	755,27	+22,5	75	756,60	+17,7	80	+22,5	+17,2	Très-nuageux.	N. O.
10	757,72	+19,0	85	757,90	+21,0	86	757,90	+24,0	80	758,57	+17,5	86	+24,0	+15,9	Pluie continuelle.	O.
11	759,30	+17,7	84	758,47	+20,2	75	758,14	+21,5	70	757,97	+18,7	75	+21,5	+16,5	Couvert.	N. E.
12	758,04	+19,5	72	757,85	+21,5	60	757,46	+22,5	50	757,27	+18,5	60	+22,5	+13,3	Très-nuageux.	N.
13	756,90	+19,7	62	755,95	+21,5	60	754,90	+22,5	52	754,53	+18,0	60	+22,5	+13,5	Très-nuageux.	N.
14	755,20	+18,8	68	754,43	+21,0	54	754,05	+22,0	50	754,48	+18,0	60	+22,0	+13,3	Nuageux.	N. E.
15	756,44	+18,7	70	754,70	+21,7	56	757,10	+21,0	56	758,00	+16,7	70	+21,7	+13,5	Très-nuageux.	N.
16	758,90	+16,8	80	758,40	+20,8	70	757,38	+23,5	52	757,73	+18,8	70	+23,5	+12,7	Nuageux.	N.
17	757,10	+21,2	62	756,70	+23,0	50	755,85	+22,7	48	756,46	+15,0	75	+23,7	+14,4	Nuageux.	N. O.
18	754,06	+17,0	76	754,24	+19,3	58	754,36	+17,3	52	755,20	+15,3	70	+19,5	+14,8	Nuageux.	O.
19	755,36	+16,0	70	753,36	+15,0	76	751,75	+17,7	80	750,94	+16,7	86	+18,5	+ 9,5	Pluie par intervalle.	S.
20	748,35	+18,0	70	747,60	+16,3	84	748,07	+17,8	70	751,50	+14,0	76	+18,5	+12,8	Pluie par momens.	S. O.
21	755,10	+16,8	80	754,70	+17,2	70	755,00	+20,5	60	757,32	+15,5	81	+20,5	+12,7	Très-nuageux.	N. O.
22	760,14	+18,8	71	760,10	+21,0	60	760,02	+21,3	54	760,76	+16,3	70	+21,3	+15,8	Nuageux.	N.
23	760,08	+16,9	78	759,57	+21,0	65	758,92	+20,5	64	759,42	+17,2	70	+21,0	+14,0	Couvert.	O.
24	757,25	+20,3	69	756,18	+23,0	58	754,94	+24,3	50	753,83	+16,3	60	+24,3	+13,0	Nuageux.	E. N. E.
25	751,70	+19,5	68	752,28	+18,5	72	752,34	+19,5	76	754,77	+14,8	80	+19,5	+14,8	Pluie.	S. O.
26	757,17	+20,0	64	756,75	+21,5	56	756,04	+21,0	53	755,92	+17,8	65	+21,5	+ 9,8	Nuageux.	S. E.
27	757,50	+22,2	60	757,15	+25,2	50	757,16	+26,0	60	757,90	+19,5	72	+26,5	+14,5	Nuageux.	S.
28	759,74	+22,5	76	760,78	+18,8	78	760,46	+22,5	64	761,53	+17,3	70	+22,5	+16,8	Pluie fine.	N. O.
29	762,78	+18,5	70	762,60	+21,0	60	761,95	+21,2	52	762,64	+17,5	66	+21,2	+11,2	Très-nuageux.	N. O.
30	763,04	+19,0	70	762,30	+22,5	58	761,53	+22,5	52	760,18	+16,8	70	+22,5	+13,3	Nuageux.	S. O.
31	758,84	+20,0	70	757,58	+24,2	60	75[illegible],46	+23,7	55	755,53	+17,2	75	+24,2	+12,0	Nuageux.	S. O.
1	751,84	+21,8	72	754,84	+24,2	62	751,26	+23,5	63	752,00	+19,1	75	+25,2	+16,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	755,97	+18,3	71	755,18	+20,0	64	754,91	+20,9	58	753,41	+17,0	70	+21,4	+13,4	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 5,310
3	758,44	+19,5	71	758,19	+21,2	62	757,73	+22,1	58	758,25	+16,9	71	+22,3	+13,4	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 4,880
	755,53	+19,9	71	755,16	+21,8	63	754,73	+22,1	69	755,32	+17,6	72	+22,9	+14,4	Moyennes du mois,	+18,7.

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-SEPTIÈME VOLUME.


Annales de Chim. et de
Pl.
Fig. 2.
a
b
c
d
e
d
8 Décimètres
Gravé par LeBlanc

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLVIII.

DE L'IMPRIMERIE DE Ve. THUAU,
rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

[redacted]

ANNALES

DE

HIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME QUARANTE-HUITIÈME.

A PARIS,

ez CROCHARD, Libraire, rue et place de l'Ecole-de-Médecine, n° 13.

1831.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RAPPORT *fait à l'Académie des Sciences sur les moyens à employer pour prévenir la Falsification des actes et le Blanchiment frauduleux des vieux papiers timbrés.*

M. le ministre de la justice, considérant les nombreux désordres qui résultent de la falsification des actes publics et privés, a consulté l'Académie sur les moyens de les prévenir; il lui a demandé, en outre, s'il serait possible d'empêcher que le trésor fût privé d'une partie de son revenu par des particuliers qui, après avoir acheté à vil prix de vieux papiers timbrés, en font disparaître l'écriture, et les vendent ensuite moins cher que le papier timbré neuf. L'Académie, appréciant la gravité de ces questions, a nommé, pour les examiner, une commission composée de MM. Gay-Lussac, Dulong, Chaptal, Deyeux, Thenard, d'Arcet, Chevreul et Serullas. C'est le résultat de cet examen que la commis-

sion qui vient d'être désignée a l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

Les questions qui nous ont été posées peuvent évidemment être résolues ou par l'emploi d'une encre complètement indélébile après son application sur le papier ordinaire, ou bien par l'usage d'un papier préparé de manière à ce que l'on ne puisse y altérer l'écriture tracée avec l'encre commune sans qu'il reste des preuves de sa falsification. La commission doit donc examiner les questions qui lui ont été soumises sous le double rapport des encres indélébiles et des papiers de sûreté : elle commencera par passer en revue ceux de ces moyens dont on a fait usage pour prévenir les faux, avant l'époque où l'Académie a été consultée à ce sujet.

Les anciens employaient une encre beaucoup plus durable que celle dont on fait maintenant usage, et cela ne doit pas surprendre, puisqu'ils la composaient, comme on le voit dans Pline, Vitruve et Dioscoride, avec des noirs de fumée ou un charbon très-divisé délayé dans une solution de gomme. Lorsque cette encre était appliquée sur des substances assez poreuses pour qu'elle y pénétrât, elle résistait au frottement, et le grattoir ne pouvait l'enlever sans qu'il y parût; il était donc alors bien difficile de falsifier des actes qui, d'ailleurs, étaient beaucoup moins multipliés qu'ils ne le sont aujourd'hui. Mais l'encre antique avait l'inconvénient d'être peu fluide; employée sur des papiers moins poreux, elle ne pouvait résister au lavage ni au grattage et cessait ainsi de présenter des garanties suffisantes. C'est sans doute là ce qui détermina l'usage de l'encre composée de noix de galle et de sulfate de fer et qui est plus pénétrante et d'un

emploi plus facile que l'ancienne. Blagden dit avoir reconnu, par l'examen de plusieurs manuscrits du IX[e] siècle, que l'on faisait dès-lors usage de cette encre; cependant il ne faut pas croire que l'emploi de l'ancienne encre avait été tout de suite abandonné; car si, d'une part, le besoin de multiplier les manuscrits et la découverte de l'art de fabriquer le papier (1) étaient en faveur de cette substitution, d'une autre part, le prix élevé des manuscrits obligeait les copistes à n'employer que des encres durables; aussi mêlèrent-ils fréquemment de l'encre ancienne avec la nouvelle, mélange qui avait l'avantage d'être moins délébile que celle-ci, et plus fluide que la première; mais la découverte de l'imprimerie, en dépouillant l'art du copiste de l'importance qu'il avait, eut le résultat fâcheux de faire rechercher dans l'encre à écrire l'intensité de la couleur, l'éclat et la fluidité bien plus que l'indélébilité. Il arriva donc que l'on abandonna tout-à-fait l'usage de l'encre antique même mélangée avec la nouvelle : au reste, l'inconvénient provenant de l'absence du charbon dans l'encre ne pouvait guère se faire sentir dans un temps où l'usage des réactifs chimiques était, pour ainsi dire, inconnu; mais il n'en fut plus de même dans le dernier quart du XVIII[e] siècle. La découverte du chlore qui altère si vite et si profondément tant de matières organiques humides; l'emploi de cet agent dans le blanchiment des toiles, des

---

(1) L'invention du papier de coton remonte, suivant le père Montfaucon, à la fin du IX[e] siècle ou au commencement du X[e], et celle du papier fait avec le vieux linge, au commencement du XIV[e] siècle.

vieux linges, des vieilles gravures, des chiffons, etc.; la propagation des procédés chimiques dans toutes les classes de la société; la multiplication des actes, fruit de l'essor que prenait l'industrie, présentèrent alors un concours de circonstances des plus favorables au développement de l'art du faussaire en écritures; de là, ces coupables qui ont été traduits devant les tribunaux et qui ont été soustraits à la rigueur des lois par l'étude approfondie qu'ils avaient faite de leur funeste industrie; de là, ces désordres dans les transactions publiques et privées, que M. le ministre a signalés dans sa lettre à l'Académie.

Nous avons dit que, dès le IX[e] siècle, on faisait déjà usage de l'encre ordinaire sans addition de noir de fumée ou de charbon très-divisé; or, on ne voit pas dans le traité que Cassepari[illegible] publié en 1660, sur la fabrication des encres, qu'alors on eût encore senti le besoin de les rendre moins altérables. Ce n'est que dans l'ouvrage fort remarquable publié par Lewis, sur le même sujet, en 1764, que cette question se trouve parfaitement posée, et Lewis l'a même si bien étudiée, qu'il a dit à peu près tout ce qui a été publié depuis, relativement à la préparation des encres indélébiles; il faut cependant citer ici avec éloge les travaux suivans qui ont fait faire quelques progrès à la fabrication dont il s'agit.

Un grand nombre d'auteurs, à l'imitation de Lewis, ou en donnant plus d'extension à ses idées sur la fabrication de l'encre indélébile, ont conseillé d'ajouter à l'encre ordinaire, du noir de fumée, du noir d'ivoire, de l'encre de la Chine, la liqueur de la sèche ou des extraits colorés de certains végétaux, etc. On peut citer à ce sujet les

recherches de Pitolx, Wohrs, Grunner, Lentin, Thorey, Wiogleb, Westrumb, Murray, Bosse, Scherer, Roard et Haldat. Bosse proposa en outre l'addition du peroxide de manganèse porphyrisé à l'encre commune. D'autres auteurs, parmi lesquels on doit distinguer Scherer, William Close et Scheldrake, suivant encore les traces de Lewis. firent usage du noir de fumée délayé avec des vernis préparés, en dissolvant la térébenthine, le copal, l'ambre ou l'asphalte dans des huiles essentielles et dans l'huile siccative. Proust employa une espèce de crayon noir, coloré par le charbon, pour rendre l'encre ordinaire indélébile. Thompson conseilla de délayer le noir de fumée avec une solution de laque en bâtons dans le borax, et, en dernier lieu, Mac Culloch proposa d'employer la dissolution de goudron de bois dans la potasse au lieu de l'encre ordinaire. Il faut enfin distinguer parmi le grand nombre d'encres de sûreté mises dans le commerce, mais dont les recettes n'ont pas été publiées, celles qui ont été fabriquées par MM. Delunel, Dizé et Tarry, et au sujet desquelles il a été fait, à différentes époques, des rapports très-favorables ; mais de plus longs détails historiques seraient ici déplacés. La commission n'a voulu qu'indiquer la direction dans laquelle on a cherché à perfectionner la fabrication de l'encre. Quant aux avantages que le public a retirés de ces recherches, on sait qu'ils ont été à peu près nuls, parce que les encres mises dans le commerce et annoncées comme étant indélébiles, ne pouvaient pas résister à l'action combinée et bien entendue des réactifs, ou parce qu'en général ces encres manquaient de fluidité, donnaient lieu à des dépôts considérables par le simple repos,

avaient une teinte désagréable, ramollissaient les plumes, attaquaient le papier, ou pouvaient même changer de nature en vieillissant. Tout ce qui précède indique donc qu'avant 1826, cette partie de la question n'avait pas été résolue ; nous allons examiner maintenant jusqu'à quel point la préparation des papiers pouvait alors empêcher la falsification des actes.

L'on sait que la teneur des actes était anciennement garantie par les signatures, et par l'application des anneaux, des sceaux et des cachets que les parties contractantes y apposaient. On adopta ensuite, dans le même but, l'usage des doubles expéditions, des chartes parties, des souches ou talons, du dépôt chez les notaires, où dans les archives publiques, des timbres à l'encre, des timbres secs, des timbres identiques, des numéros d'ordre, et enfin l'emploi des papiers portant des signes secrets de reconnaissance ou des caractères apparens et plus ou moins altérables, comme cela a eu lieu depuis quarante ans, pour la fabrication des papiers monnaie et des billets de banque.

Lewis proposa en 1764 l'emploi des papiers minces poreux ou peu collés, dans le but d'y faire pénétrer l'encre indélébile. Il conseilla, en outre, d'ajouter à la pâte de papier de la dissolution de noix de galle, afin de lui donner la propriété de fixer la couleur en précipitant intérieurement l'excès de sulfate de fer ou l'oxide de fer que l'encre contient en dissolution.

M. Molard aîné, consulté en 1792 sur les moyens de donner au papier un caractère indélébile, a conseillé d'y imprimer une empreinte obtenue avec une planche d'acier

damassé, inégalement attaquée par l'eau forte, employée comme le font les graveurs.

En 1802, M. Haldat a indiqué la coloration du papier en bleu dans sa pâte au moyen du tournesol comme étant un procédé infaillible pour mettre en évidence les tentatives de faux.

MM. Learier, Delisle et Guittot proposèrent, en 1811, d'appliquer au centre des papiers de banque et dans le cours de leur fabrication, différens caractères formés avec des laines ou des chiffons teints en couleurs attaquables par les acides et par les alcalis et ensuite réduits en poudre fine, comme on le fait pour la fabrication de la tontisse.

Plusieurs auteurs avaient enfin proposé avant 1826, et surtout en Angleterre, l'usage du papier pénétré de ferro-cyanure de potassium (prussiate de potasse) non-seulement dans le même but qu'avait eu Lewis, en introduisant l'extrait de noix de galle dans la pâte du papier, mais encore afin de rendre les traces de l'encre ordinaire indélébiles par le moyen des acides : voilà sur ce sujet ce qui est venu de plus remarquable à notre connaissance. Nous allons maintenant examiner les encres qui ont été envoyées à la commission comme étant indélébiles. Nous nous occuperons ensuite des diverses sortes de papier de sûreté dont l'usage a été proposé à l'Académie et nous exposerons, après l'examen de chacune de ces séries d'échantillons, les résultats des recherches que la commission a dû faire pour compléter, autant qu'elle l'a pu, l'étude de ces deux questions.

Des encres présentées à l'Académie comme étant indélébiles.

La commission croit devoir déclarer qu'elle a étudié, avec la plus scrupuleuse attention, les documens soumis à son examen; elle pourrait entrer, à cet égard, dans les détails les plus minutieux; mais la remise du volumineux dossier qu'elle dépose sur le bureau et dans lequel chaque pièce porte la preuve de l'examen le plus approfondi; les tableaux qu'elle joint à son rapport; le temps qu'il lui aurait fallu pour rendre compte des essais très-nombreux qui ont été faits, et surtout le danger qu'il y aurait à publier les expériences que la commission a dû tenter pour former son opinion, tout la porte à croire qu'elle doit supprimer ici les détails qui n'aideraient pas à atteindre le but proposé: elle ne parlera donc des personnes, que lorsque cela pourra leur être utile; et des choses qu'autant qu'elles pourront contribuer à la solution de la question dont il s'agit.

Les encres envoyées à l'Académie sont liquides ou solides; comme dans ces deux états elles présentent, toutes choses égales d'ailleurs, de grandes différences dans leur emploi, nous les examinerons séparément.

Des encres indélébiles liquides envoyées à l'Académie.

Dix-neuf sortes d'encres liquides ont été envoyées à la commission qui les a toutes examinées; elle a en outre répété, parmi les recettes d'encres indélébiles qui ont été recueillies dans les livres, celles qui faisaient

espérer quelques chances de succès. Voici quel a été le résultat de ce travail.

La commission n'a trouvé, parmi les encres liquides qu'elle a essayées, que cinq échantillons qui soient dignes d'être cités. Ce sont les encres de MM. Bosc, Dizé, Pallu, Da-Olmi et Cagniart Latour. Toutes les autres ont présenté à un trop haut degré les inconvéniens que l'on a reprochés jusqu'ici aux encres de sûreté, et que nous avons signalés au commencement de notre rapport. Quelques-unes ont été effacées sur le papier, par l'action combinée des différens réactifs, et se sont d'ailleurs entièrement altérées avec le temps dans les bouteilles, en y restant sans être agitées ; il serait donc inutile de signaler ces encres et dangereux d'en recommander l'emploi.

L'encre envoyée par M. Bosc, directeur des contributions directes à Besançon, est, sans contredit, la meilleure de toutes celles que nous avons essayées ; elle a résisté, autant que le papier, à toutes les tentatives que nous avons faites pour l'effacer. Le tableau n° 1 qui indique les épreuves auxquelles cette encre a été soumise, donne une idée juste de son indélébilité ; mais cette encre, si bonne sous ce rapport, a une couleur trop matte ; elle ramollit en outre les plumes et laisse précipiter à la longue une portion de son principe colorant, ce qui obligerait à l'agiter dans la bouteille ou dans l'encrier avant d'en faire usage, et ce qui doit faire craindre que cette encre ne finisse par subir l'altération profonde qu'ont éprouvée les autres encres indélébiles plus anciennement envoyées à la commission. M. Bosc dit que, lorsque cette encre a perdu de sa fluidité par son exposition à l'air, on peut la ramener au point de liquidité con-

venable, en y ajoutant de l'eau ou de la même encre ; il annonce d'ailleurs que sa préparation est peu dispendieuse, et qu'elle peut être livrée au commerce au même prix que l'encre usuelle.

L'encre présentée par M. Dizé, sous le nom d'encre asphalique, n'est pas aussi inaltérable que celle de M. Bosc ; elle ne se fixe pas tout de suite sur le papier, et l'écriture fraîchement tracée peut même être enlevée en grande partie par un simple lavage à l'eau. Dans cet état la potasse l'attaque facilement, mais elle acquiert l'indélébilité en vieillissant. Cette encre ne coule pas bien de la plume, elle en ramollit trop le bec. L'écriture qui est matte et terne ne se fonce pas à l'air, et cette encre donne lieu, par le repos, à un précipité abondant qu'il est nécessaire de remettre en suspension chaque fois que l'on commence à écrire ; elle s'est d'ailleurs altérée à la longue en séjournant dans la bouteille bien bouchée.

L'encre envoyée par M. Pallu résiste à l'action des réactifs ; elle est cependant, sous ce rapport, inférieure aux deux premières : elle a l'inconvénient de déposer promptement ; mais elle est d'un beau noir et coule bien du bec de la plume. La potasse est le réactif qui l'attaque le plus facilement.

M. Da-Olmi a présenté trois échantillons d'encre à la commission ; la meilleure, qui est l'encre contenue dans la bouteille n° 3, n'est que très-peu altérable par le moyen des réactifs, elle est d'une belle nuance et forme bien les pleins et les déliés ; mais les caractères tracés avec cette encre sont un peu effacés par la potasse. Elle laisse déposer beaucoup trop promptement son principe

colorant, et s'est en outre complètement altérée dans la bouteille.

La commission croit enfin devoir faire ici mention d'un charbon très-divisé qui lui a été remis par M. Cagniart-Latour, et qui est obtenu en traitant à chaud le noir de fumée par l'acide sulfurique : ce noir qui reste très-long-temps en suspension dans l'eau distillée, serait bien convenable pour la fabrication des encres indélébiles ; mais la commission n'en ayant reçu qu'un trop faible échantillon n'a pas pu en bien étudier l'emploi ; elle ne cite donc ce produit que pour ne rien laisser en arrière de tout ce qui peut contribuer à améliorer la préparation des encres de sûreté.

Des encres indélébiles solides adressées à l'Académie.

La commission n'a reçu que trois échantillons d'encre indélébile à l'état solide ; elle a soumis ces encres à toutes les épreuves qu'elle a fait subir aux autres encres indélébiles liquides et dont on voit les détails dans les cinq tableaux déposés sur le bureau.

La commission n'allongera pas son rapport en décrivant toutes les expériences qui ont été faites ; elle présentera seulement les encres dont il s'agit dans l'ordre de bonté qu'elle leur a reconnu.

Elle mettra au premier rang l'encre asphalique en bâton présentée par M. Dizé. Cette encre qui se délaye comme celle de la Chine, a l'inconvénient de se délaver en partie et d'être attaquée par les alcalis, lorsqu'elle est fraîchement employée ; de ne pas bien couler, d'amollir

les plumes et de ne présenter qu'une couleur matte et sans éclat; mais, étant desséchée sur le papier, elle résiste à l'action combinée des réactifs, au moins aussi bien que l'encre asphalique du même fabricant et dont nous avons parlé plus haut.

Vient ensuite l'encre en bâton présentée par M. de Lasteyrie. Cette encre, quoique assez indélébile, est, sous tous les rapports, un peu inférieure à celle de M. Dizé.

La commission place enfin au troisième rang l'encre en poudre envoyée par M. Tarry. Cette encre, qu'un rapport favorable fait à l'Académie en 1810 (1) par MM. Berthollet, Vauquelin et Deyeux, avait fait connaître avantageusement, a une couleur bleue foncée. L'écriture que l'on trace en s'en servant paraît d'un assez beau noir; elle résiste assez bien à l'action successive des réactifs, et mérite à cet égard l'approbation qui lui a été donnée. Cependant elle dépose, ne coule pas parfaitement et attaque un peu les plumes. M. Tarry a essayé de convertir son encre en bâton; mais les échantillons qu'il a envoyés sous cette forme, ne présentent pas assez de solidité pour pouvoir être employés facilement : à la longue, plusieurs sont même tombés en poudre, ce qui est un grave inconvénient.

---

(1) Le rapport dont il s'agit a été publié dans les *Annales de Chimie*, t. 75, p. 194.

Réflexions de la Commission sur les encres qui viennent d'être examinées. Résultat de ses recherches.

La Commission, après avoir soumis à des expériences multipliées et comparatives les divers échantillons d'encre envoyées à l'Académie, croit devoir établir les règles les plus propres à diriger l'administration vers le but qu'elle se propose d'atteindre. Elle préparera ainsi les conclusions de la première partie de son Rapport.

La Commission a rangé les meilleurs échantillons d'encre indélébile qui ont été le sujet de son examen, dans l'ordre des qualités qu'elle croit devoir leur attribuer; mais la composition de ces encres étant tenue secrète par leurs auteurs, elle ne peut en conseiller l'emploi à l'administration, attendu que celle-ci ne doit pas admettre en principe qu'une recette secrète, qui est la propriété d'un seul homme, sera en tout temps fidèlement et strictement exécutée (1). Ce motif a dû déterminer la Commission à chercher dans les nombreuses expériences qu'a exigées le travail dont elle a été chargée, et dans la lecture de ce qui a été publié à ce sujet, les moyens de composer une encre indélébile et dont la recette pût être rendue publique. Nous avons dit qu'avant la lettre de M. le ministre de la justice à l'Académie, on

(1) Le 11 décembre 1820, M. le préfet du Pas-de-Calais a écrit au ministre de l'intérieur, que la recette d'encre indélébile indiquée par M. Cellier dans le t. 3, p. 97, des Brevets, induisait en erreur, et ne pouvait produire l'encre annoncée.

ne connaissait pas d'encre liquide absolument indélébile, et que surtout les encres données comme telles étaient loin d'avoir les qualités qui rendent l'emploi de l'encre ordinaire si facile. L'examen des pièces qui nous ont été adressées a prouvé que cet état de choses avait été amélioré, mais que la question n'était pas résolue; et il y a plus, c'est que la Commission en est venue à penser que le but ne pouvait être entièrement atteint par la fabrication d'une encre vendue à l'état liquide. En effet, dans toutes les encres de cette nature qui ont été examinées, la partie colorante tendait beaucoup trop à se déposer par son excès de densité : l'expérience de plusieurs années nous a d'ailleurs prouvé que cet inconvénient s'agravait de plus en plus, et que les molécules colorantes réunies par la force de cohésion, finissaient même à la longue par ne plus pouvoir rester en suspension dans le liquide qui perdait ainsi sa propriété atramentaire. Il suit de là que l'emploi des encres indélébiles liquides restées long-temps en bouteille, ne serait plus ni facile ni sûr, et que les consommateurs, faisant peu d'affaires, se trouveraient souvent exposés, s'ils achetaient des encres indélébiles liquides, à n'employer que des encres détériorées et ne présentant plus les garanties suffisantes. Ces objections ont paru assez graves à la Commission pour lui faire penser que si, dans l'état actuel des choses, le problème pouvait être complètement résolu, ce ne serait que par l'usage d'une encre indélébile solide : c'est ce qui l'a engagée à essayer d'apporter des perfectionnemens dans l'emploi de cette espèce d'encre.

Parmi les encres indélébiles en bâton qui se trouvent dans le commerce, celle de la Chine nous a paru méri-

ter la préférence sur toutes les autres pour servir de base au travail dont il s'agit. La composition de cette encre n'est pas, à la vérité, bien connue en France; mais le commerce la fournit depuis si long-temps, en si grande quantité, et à si bas prix, qu'on ne peut la considérer comme étant le résultat d'une recette secrète, et que sa bonne qualité n'est évidemment pas dépendante de la volonté d'un seul fabricant. On ne peut reprocher à l'encre de la Chine, que de ne pas pénétrer assez avant dans les papiers collés tels qu'on les veut maintenant; car cette encre, qui est complètement inaltérable par les réactifs, se conserve sans peine et indéfiniment, se fixe chimiquement au papier et y serait absolument indélébile si elle pouvait toujours y pénétrer suffisamment.

Il se fabrique en Europe une espèce d'encre solide composée de noir de fumée, de colle animale et de gomme, à laquelle on donne ordinairement les caractères extérieurs de l'encre de la Chine et qui est souvent mise dans le commerce comme venant de ce pays. Cette encre délayée dans de l'eau se fixe moins bien sur le papier et est, sous ce rapport, inférieure en qualité; mais elle convient pour le travail dont nous allons nous occuper. On pourrait donc s'en servir, à défaut d'encre de la Chine; aussi tout ce qui va être dit relativement à l'emploi de cette dernière encre, pourra-t-il s'appliquer également à celle qui se fabrique en France et dont nous venons de parler.

L'encre dont les anciens faisaient usage, et qui était, comme nous l'avons dit, composée de noir de fumée et de gomme, avait, comme l'encre de la Chine, l'inconvénient de ne pas pénétrer assez avant dans le papier.

Pline nous apprend que pour rendre son emploi plus sûr, il fallait la délayer avec du vinaigre, et la commission a constaté la bonté de ce procédé; d'un autre côté, la Commission savait que M. Berzelius avait employé avec succès l'acide hydrochlorique pour délayer l'encre de la Chine, et que M. Hauffmann avait proposé, en 1805, l'emploi du sulfate et de l'acétate de manganèse pour la fabrication d'une couleur indélébile propre à marquer les chefs des toiles peintes. Partant de ces données, la commission a fait un grand nombre d'essais qui l'ont amenée à établir les deux recettes d'une encre indélébile qui suivent et dont elle n'hésite pas à garantir l'usage.

La première de ces encres se compose en délayant de l'encre de la Chine dans de l'acide hydrochlorique faible.

En voici la recette :

Première encre indélébile proposée par la Commission. — *On prend de l'acide hydrochlorique. On y ajoute assez d'eau pour le réduire à* 1 *degré* ½ *au pèse-liqueur de Beaumé, ou à* 1010 *de pesanteur spécifique* (1). *On se sert de cet acide ainsi affaibli, au lieu d'eau, pour délayer l'encre de la Chine avec laquelle on veut écrire, et on opère absolument comme on a coutume de le faire en se servant de cette espèce d'encre* (2).

---

(1) 100 de cet acide doivent pouvoir dissoudre 3 de marbre blanc.

(2) Si l'on avait à écrire sur du papier mince ou peu collé,

L'encre de la Chine se délaye plus facilement avec l'acide hydrochlorique qu'en employant de l'eau; aussi l'encre dont nous parlons se prépare-t-elle avec la plus grande facilité. Elle coule bien de la plume et pénètre convenablement dans le papier. Cette encre a en outre l'avantage du bas prix : il suffit, en effet, de délayer 4 ou 5 grammes d'encre de la Chine dans un kilogramme d'acide hydrochlorique à 1 degré 5, pour avoir 1 litre d'encre indélébile d'une bonne nuance; or, l'encre de la Chine ne revenant en gros qu'à 20 fr. le kilogramme, l'acide hydrochlorique à 1 degré 5 ne coûtant que 2 cent. le litre, et une ouvrière payée à raison de 1 fr. par jour, pouvant préparer trois litres d'encre dans sa journée, il suit de là qu'un litre de l'encre dont nous parlons ne reviendrait au plus qu'à 42 cent., tandis que l'encre ordinaire se vend en gros de 50 à 60 cent. le litre.

Le tableau n° 3 qui présente tous les essais auxquels

---

il y aurait de l'avantage à employer de l'acide hydrochlorique plus faible pour délayer l'encre de la Chine : sans cela, l'encre pourrait pénétrer dans le papier au point de paraître sur la surface opposée, ce qui empêcherait qu'on pût y écrire. La Commission conseillerait, dans ce cas, de réduire l'acide hydrochlorique à 1 degré ou à 1007 de pesanteur spécifique. A cette densité, 100 d'acide doivent pouvoir dissoudre au plus 2 de marbre blanc. Le tableau n° 4 présente les essais faits sur papier mince, avec de l'encre préparée en délayant l'encre de la Chine dans de l'acide hydrochlorique à 1 degré. On voit que ces essais ne laissent rien à désirer tant sous le rapport de la pénétration que sous celui de l'indélébilité.

l'écriture tracée avec cette encre a été soumise, prouve qu'elle est complètement indélébile (1). Quant à l'emploi de l'acide hydrochlorique, la commission sait que quelques acides, en se concentrant sur le papier, pourraient le détruire à la longue; mais considérant que l'encre ordinaire qui contient de l'acide sulfurique en excès, ne nuit que bien rarement à la durée des papiers; que de tous les acides minéraux, l'acide hydrochlorique est celui qui doit inspirer le moins de craintes à cet égard, parce qu'il se volatilise facilement; sachant que les papiers contiennent toujours plus ou moins de carbonate de chaux; ayant d'ailleurs par devers elle des expériences favorables datant de deux années et dans lesquelles l'acide hydrochlorique avait été cependant employé à une densité quatre ou cinq fois plus grande, il lui paraîtrait superflu de penser à saturer sur le papier le peu d'acide qu'y porte l'écriture.

La seconde encre indélébile dont la Commission conseillera l'usage, se prépare en délayant de l'encre de la Chine dans une dissolution d'acétate de manganèse contenant excès d'acide, et elle est rendue indélébile sur le papier en exposant l'écriture à la vapeur de l'ammoniaque liquide : voici la recette à suivre pour composer cette

---

(1) Cette encre, conservée dans une bouteille, laisse déposer promptement une partie de son principe colorant. Si l'on voulait en préparer à l'avance pour le service de la semaine, ou conserver pour le travail du lendemain celle qui n'aurait pas été employée à la fin de la journée, il faudrait avoir soin de l'agiter avant d'en faire usage.

encre et les précautions à prendre pour obtenir de bons résultats de son emploi.

Deuxième encre indélébile proposée par la Commission. — *Prenez une dissolution d'acétate de manganèse marquant* 10 *degrés au pèse-liqueur de Beaumé, ou ayant* 1074 *de pesanteur spécifique; ajoutez-y* $\frac{1}{9}$ *de son volume d'acide acétique, saturant, au cent, environ* 160 *de carbonate de soude cristallisé, et servez-vous de cette liqueur pour délayer de l'encre de la Chine; l'écriture étant tracée avec cette encre, il ne restera plus, pour la fixer sur le papier et pour lui donner toute l'indélébilité désirable, qu'à l'exposer au-dessus d'un vase contenant de l'ammoniaque liquide et placé soit dans une armoire, soit dans une caisse pareille à celle qui nous a servi à cet usage et dont nous donnons le dessin.*

La nécessité où l'on est de décomposer ici l'acétate de manganèse, après l'application de l'encre sur le papier pour l'y rendre indélébile, complique, il est vrai, ce procédé; mais cette encre, sans être acide, est aussi indélébile que la précédente, et n'a contre elle que le soin particulier qu'exige son emploi. Cette difficulté ne sera d'ailleurs que peu sensible quand on aura à faire usage de l'encre dont il s'agit dans les bureaux où l'on pourra facilement avoir de l'ammoniaque et employer cet alcali, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Le tableau n° 5 que nous présentons à l'Académie contient les résultats obtenus en essayant cette encre par les réactifs convenables. Les preuves de son indélébilité y sont si bien établies, qu'il serait inutile de rien ajouter à ce sujet. Après avoir ainsi terminé ce que nous

avions à dire relativement à la préparation et à l'emploi des encres indélébiles, nous allons passer à l'examen de ce qui concerne les papiers de sûreté.

Des papiers de sûreté présentés à l'Académie.

Différens papiers de sûreté ont été proposés à l'Académie par M. Coulier, M. Chevalier, M. Mérimée, et enfin par MM. Chevalier et Peytal. Dans l'examen que nous allons en faire, nous signalerons les analogies qu'ils peuvent avoir avec les papiers de sûreté connus avant 1826 et dont nous avons parlé plus haut (Introduction historique). Après cet examen, nous chercherons à fixer la véritable valeur du papier de sûreté, lorsqu'il s'agit de garantir des transactions écrites avec de l'encre ordinaire, et enfin nous indiquerons le moyen qui nous paraît le meilleur pour empêcher que le fisc ne soit lésé dans ses intérêts par suite de la remise en circulation du vieux papier timbré blanchi clandestinement. Nous aurons ainsi envisagé les papiers de sûreté dans leurs rapports avec les deux questions proposées par le ministre de la justice.

Papier de M. Coulier. — M. Coulier prépare son papier de sûreté de la manière suivante. Il passe une planche d'acier damassé à l'eau forte; de là résulte une gravure extrêmement fine et très-compliquée dans ses linéamens; il l'imprègne d'une couleur noire dont il n'a pas fait connaître la composition, mais qu'on sait être destructible par le chlore; puis il applique cette planche par un procédé ingénieux sur le papier qu'il veut garantir. C'est sur le dessin ainsi imprimé qu'on écrit

ensuite, avec de l'encre ordinaire, la valeur d'un effet de commerce ou plus généralement les stipulations principales d'un acte quelconque.

Il est aisé de voir que le faussaire qui voudra changer cette valeur, cette stipulation, ne pourra y parvenir sans détruire le dessin qui est dessous; or, ce dessin est si fin, si compliqué, qu'il est pour ainsi dire impossible à reproduire autrement qu'avec la planche qui l'a fourni; dès-lors si l'écriture d'un billet, garanti par le procédé de M. Coulier, est falsifiée, cette altération sera toujours facilement reconnue par celui qui l'aura souscrit.

L'idée d'imprimer avec une planche d'acier damassé un dessin si fin et si compliqué, que l'imitation en est extrêmement difficile, appartient à M. Molard aîné, qui, comme nous l'avons déjà dit, avait proposé de se servir de ce moyen pour garantir les assignats. L'heureuse idée qu'a eue M. Coulier d'imprimer ce dessin, non plus avec de l'encre d'imprimeur, mais avec une couleur altérable, a ajouté une garantie de plus au premier procédé. Le papier de M. Coulier a été adopté par plusieurs maisons de commerce pour leurs lettres de change, et, pour cet usage, il est économique et paraît atteindre parfaitement le but de l'inventeur; mais si on voulait l'appliquer à garantir le papier timbré, la cherté de l'impression des gravures en taille douce et le temps qu'elle exige seraient de grands obstacles.

Papiers de sûreté proposés par M. Chevallier. — M. Chevallier a envoyé à l'Académie des papiers de sûreté de deux genres: les uns unis et colorés en pâte; les autres à *dessins* qu'on y a imprimés au moyen d'un tissu très-clair faisant l'office de planches; les couleurs

appliquées sur ces papiers sont toutes altérables par les agens qui font disparaître l'encre à écrire ; par conséquent celle-ci ne peut être détruite sans que les couleurs ne le soient.

Les papiers unis, analogues à ceux que M. Haldat proposa en 1805, ont l'inconvénient de pouvoir être facilement recolorés après leur falsification.

Les papiers du second genre sont une imitation du papier de sûreté à dessins réguliers dont il a été question précédemment ; mais ils sont loin de présenter le même degré de garantie que ce dernier : les dessins des papiers de M. Chevallier ont l'aspect désagréable, à cause de l'inégalité des lignes et de leur défaut de symétrie. Il n'en est pas de même du papier dont les dessins ont été faits au tour à guillocher. Celui-ci, comme ceux de M. Coulier, a en outre le grand avantage sur les autres que dans le cas d'une discussion devant les tribunaux, la personne qui aurait souscrit un effet de commerce sur ces papiers aurait toujours la faculté de reproduire le type original du dessin qui leur sert de garantie ; dès-lors on pourrait constater si les dessins du papier argué de faux par la personne qui l'a souscrit, sont ou ne sont pas identiques avec la planche gravée. Il est d'autres objections à faire aux papiers proposés par M. Chevallier ; mais ces objections étant communes à d'autres, nous n'en parlerons qu'après avoir examiné tous ceux qui ont été proposés à l'Académie.

Papiers de sûreté proposés par M. Mérimée. — M. Mérimée, donnant plus de développement à l'idée qui sert de base au brevet de MM. Lévrier, Delisle et Guittot, a proposé de fabriquer un papier de sûreté, en

ajoutant à la pâte de papier des filamens de laine, de coton ou de chanvre, teints en diverses couleurs, dont les unes s'altéreraient par les acides et les autres par les alcalis, et qui toutes seraient blanchies par le chlore : voici la manière dont cette proposition a été réalisée.

De la laine mordancée avec de l'alun et du tartre a été teinte en rouge avec du bois de Brésil ; de la laine a été teinte en bleu violet avec du sulfate de cuivre et du bois de Campêche. Pour cent parties de pâte de papier séché, on a pris de deux parties à deux parties 5 d'un mélange à poids égal de laine rouge et de laine d'un bleu violet. Du papier a été confectionné avec ces matières sous la direction du rapporteur, et avec l'autorisation du gouvernement, à la papeterie de Cusset, département de l'Allier, où se fabrique le papier destiné à être timbré.

S'il est vrai que la fabrication de ce papier est économique, et que les filamens colorés n'en rendent pas l'aspect désagréable ; s'il est prouvé, comme l'indiquent les attestations qui nous ont été données par MM. Borde, administrateur du timbre, et Desmortiers, juge au tribunal de 1re instance, que ces filamens ne nuisent ni à la régularité des lettres, ni à la facilité de les tracer, ni à la conservation du bec de la plume ; s'il est reconnu enfin qu'un faussaire qui aurait fait disparaître de dessus ce papier l'écriture et les couleurs des filamens, éprouverait plus de difficulté pour redonner à ceux-ci leurs teintes particulières que pour reteindre un papier uni, cependant il est de si fortes objections contre le papier qui a été fabriqué sur la proposition de M. Mérimée, que la Commission ne peut en proposer l'usage.

Dans plusieurs essais auxquels ce papier a été soumis,

après qu'on y a eu tracé de l'écriture avec de l'encre ordinaire, on a vu souvent les lettres disparaître par le chlore, sans que les filamens rouges se fussent décolorés ; on a d'ailleurs constaté que ces papiers exposés simplement au soleil et à l'atmosphère blanchissent promptement. D'après ces faits, on conçoit la possibilité qu'une écriture soit substituée à une autre, sans que les filamens soient altérés, et on conçoit encore que ces filamens n'offriraient aucun secours à des juges appelés à prononcer sur un papier argué de faux, parce que les filamens seraient décolorés.

Mémoire de MM. Chevallier et Peytal.—MM. Chevallier et Peytal, doutant de la possibilité de préparer une encre complètement indélébile ou d'obliger à en faire généralement usage, proposent dans le mémoire qu'ils ont adressé à l'Académie, divers moyens pour garantir les actes. Après avoir conseillé l'emploi des papiers colorés en pâte, ils présentent des observations fort judicieuses sur le danger qu'il y aurait à ce que l'on fît rentrer dans le commerce les vieux papiers timbrés après les avoir seulement blanchis. MM. Chevallier et Peytal ont en outre proposé de dater les papiers timbrés dans le cours de leur fabrication, et d'y appliquer en sens divers des estampilles imprimées avec une couleur très-délébile, sur lesquelles il serait ordonné d'écrire et qui disparaîtraient aux premiers essais de blanchiment. Ces auteurs n'ont donné aucun renseignement sur la préparation des papiers colorés dont ils proposent l'emploi ; mais on voit que leur mémoire contient, sous d'autres rapports, plusieurs renseignemens utiles.

Considérations générales sur l'usage des papiers de sûreté.

Des matières colorantes ne peuvent garantir du papier qu'autant qu'elles sont altérables par les agens qui détruisent l'encre ordinaire ; malheureusement ces matières se dénaturent sous l'influence de l'atmosphère et de la lumière, et la plupart sont, en outre, susceptibles de recevoir du contact de corps auxquels elles peuvent être accidentellement exposées, la même altération qu'elles éprouveraient des agens chimiques employés pour opérer la falsification des actes : il suit de là que des experts qui devraient juger des écritures tracées sur des papiers de sûreté et arguées de faux, se trouveraient dans un grand embarras s'ils avaient à examiner des papiers tachés ou complètement décolorés. En effet, il n'existe pas de loi qui prononce qu'un acte n'est bon que lorsqu'il est écrit sur un papier portant des caractères définis ; le faussaire pourrait donc encore éluder les châtimens qu'il aurait justement encourus ; mais, en nous expliquant ainsi sur la valeur des papiers de sûreté en général, nous ne prétendons pas en proscrire l'usage ; car ils peuvent être utiles lorsqu'on n'emploiera pas les encres indélébiles que nous avons prescrites. Par exemple, nous reconnaissons l'utilité du papier de M. Coulier pour les effets de commerce ; celle du papier à dessins fins et réguliers, et même celle d'un papier uni, coloré dans sa pâte, pour les actes d'une plus grande dimension ; car il y a tel faussaire qui pourrait altérer un acte sur papier blanc, et qui échouera s'il s'agit d'en altérer un autre sur papier coloré uni, et à plus forte raison sur papier

portant des dessins difficiles à imiter et dont on pourrait toujours représenter le type. Tout ce que nous avons voulu dire, c'est que les garanties qu'offrent les papiers de sûreté n'ont point la même valeur que celles obtenues de l'emploi des encres indélébiles dont nous avons donné plus haut la préparation.

Réponse à la seconde question proposée par M. le ministre de la justice.

Si l'emploi des encres indélébiles était exclusivement ordonné par une loi pour les écritures sur papier timbré, il est évident que le fisc serait, par là même, garanti contre toute tentative de blanchiment du vieux papier timbré ; mais comme il n'en est pas ainsi, la Commission a cherché des moyens économiques d'arriver au même but, et voici ceux qu'elle propose à l'administration.

On imprimera sur du papier ordinaire, non point en taille douce, mais au cylindre, et comme on le fait aujourd'hui dans quelques fabriques de papiers peints, des dessins à traits fins, ondulés et symétriques, tels qu'on peut les obtenir au tour à guillocher. On emploiera pour couleur l'encre ordinaire convenablement épaissie, ou le précipité noir qui se forme dans les chaudières à teinture des chapeliers. Les dessins auront quatre centimètres de largeur et se trouveront au milieu du recto du feuillet timbré et dans le sens de sa longueur.

Quant aux actes passés sur papier ordinaire et qu'on voudra faire timbrer, nous pensons qu'on y parviendra en remplaçant le cylindre par une roulette.

Les dessins dont nous parlons étant aussi durables que

l'encre ordinaire, ils seront visibles aussi long-temps que l'écriture que l'on tracerait dessus avec l'encre commune. On ne pourra donc craindre que ces dessins venant à s'effacer, on puisse en tirer des conséquences contre la légalité de l'acte. Nous proposerons, d'ailleurs, de joindre au moyen de sûreté que nous venons d'indiquer, la garantie que l'on obtiendrait en datant les papiers timbrés soit dans leur pâte, soit après leur fabrication. Nous ne pensons pas au reste que le bénéfice que peut donner le blanchiment frauduleux du vieux papier timbré puisse jamais être assez grand pour déterminer le faussaire à supporter les frais considérables qu'entraînerait la restauration complète de ces papiers et à s'exposer, en outre, aux dangers que lui présenterait une opération de cette nature.

Conclusions.

D'après les observations qui précèdent, la Commission a adopté les conclusions suivantes :

Relativement à la première question, c'est-à-dire aux moyens de prévenir la falsification des écritures, la Commission pense qu'on arrivera infailliblement à ce but en se servant des encres indélébiles préparées avec l'encre de la Chine délayée soit dans l'acide hydrochlorique faible, soit dans l'acétate de manganèse avec excès d'acide, et en opérant comme elle l'a indiqué dans son Rapport.

Considérant néanmoins que, dans bien des cas, on fera encore usage de l'encre commune, qu'alors les papiers de sûreté, quoiqu'ils n'offrent pas à beaucoup près

la garantie que l'on trouve dans l'emploi des encres indélébiles, peuvent cependant rendre les faux plus rares et plus difficiles, la Commission pense que l'usage de ces papiers peut aider à la solution de la première des questions qui lui ont été soumises, et croit devoir en recommander subsidiairement l'emploi. Elle fera d'ailleurs observer que le papier timbré dont il va être parlé pourra remplir le même but.

Quant à la seconde question, qui est relative aux moyens à employer pour empêcher le blanchiment frauduleux des vieux papiers timbrés, la Commission pense que l'administration parviendra à ce résultat :

1°. En faisant imprimer aux cylindres, sur tous les papiers soumis au timbre, une vignette gravée au tour à guillocher, qui serait placée à droite des timbres, au milieu et sur toute la longueur de chaque feuille.

2°. En employant pour cette impression une couleur qui aurait pour base le précipité noir qui se forme dans les chaudières à teinture des chapeliers, ou l'encre elle-même convenablement épaissie à la manière des fabriques de toiles peintes.

3°. Enfin, en donnant aux papiers timbrés une date légale, que l'on obtiendrait soit en l'imprimant dans la pâte, soit en la gravant sur la vignette ou sur les timbres, et plus simplement encore en faisant tourner, chaque année, sur lui-même le timbre sec dont toutes les feuilles de papier timbré doivent porter l'empreinte.

Signé, Thenard, G. S. Sérullas, le comte Chaptal, Gay-Lussac, Dulong, E. Chevreul, D'Arcet, rapporteur.

Sur *les Changemens de volume dans les mélanges d'alcool et d'eau.*

Par Fr. Rudberg.

(Communiqué par l'auteur.)

Il est déjà reconnu que le volume d'un mélange de deux liquides hétérogènes n'est jamais égal à la somme de leurs volumes. Le changement du volume varie avec les proportions dans lesquelles les liquides sont mêlés, et atteint par conséquent pour un certain mélange son maximum, qui paraît en général avoir lieu à l'occasion d'un simple rapport atomistique des composans. M. *Ure* a déjà montré que la plus forte contraction des mélanges d'huile de vitriol et de l'eau a lieu lorsque la quantité de l'oxigène est également répartie entre ces deux substances. Un résultat analogue se présente dans les mélanges d'alcool et d'eau : le maximum de la contraction s'observe quand les deux liquides sont mêlés de manière que l'oxigène de l'eau soit à celui de l'alcool dans le rapport de 3 à 1.

Pour prouver ce fait, il suffit de calculer les contractions d'après les pesanteurs spécifiques, observées depuis très-long-temps, dans les mélanges de ces deux derniers liquides.

Le tableau suivant contient dans sa première colonne les volumes d'alcool absolu, celui du mélange étant représenté par 100; dans la seconde, les pesanteurs spécifi-

ques correspondantes du mélange, telles qu'elles résultent jusqu'à 30 pour cent des expériences de M. *Gay-Lussac*, à + 15° centig., et au-dessous de ce point d'après les expériences de M. *Tralles*, réduites convenablement à la température de 15° et à la densité de l'eau à cette même température. La troisième colonne montre les contractions en centièmes.

POUR CENT.	PESANT. SPÉCIF. à + 15°.	CONTRACTION.
100	0,7947	0,08
95	0,8168	1,18
90	0,8346	1,94
85	0,8502	2,47
80	0,8645	2,87
75	0,8779	3,19
70	0,8907	3,44
65	0,9027	3,615
60	0,9141	3,73
55	0,9248	3,77
50	0,9348	3,745
45	0,9440	3,64
40	0,9523	3,44
35	0,9595	3,14
30	0,9656	2,72
25	0,9711	2,24
20	0,9761	1,72
15	0,9812	1,20
10	0,9867	0,72
5	0,9928	0,31
0	1,0000	0,00

Il résulte de ce tableau que l'alcool et l'eau, étant mêlés dans quelques proportions que ce soit, subissent toujours une contraction qui, vers les 55 pour cent, parvient à son maximum, d'environ 3,77 pour cent.

Pour déterminer exactement ce point, on peut supposer l'équation :

$$c = A + Bp + Cp^2 + Dp^3$$

entre la contraction c et le pour cent p. En choisissant alors les observations pour les 70, 65, 45 et 40 pour cent, qui sont situés dans le voisinage du maximum, on obtient, en multipliant, pour abréger les coefficiens de la formule, les contractions par 10, et en divisant par ce même nombre les pour cent :

$$c = -23,00 + 25,35.\, p - 3,15.\, p^2 + 0,10\, p^3.$$

Pour la contraction de 60 pour cent, cette formule donne 3,730, et conséquemment la même qu'a donnée l'observation; les contractions de 55 et 50 deviennent 3,777 et 3,750.

L'équation, qui servirait à la détermination du maximum, se trouve :

$$o = 25,35 - 6,30\, p + 0,30\, p^2.$$

dont l'une des racines $= 5,4256$ donne $c = 37,78$; d'où il suivrait que la plus grande contraction aurait lieu à 54,25 pour cent, et monterait à 3,778.

Les expériences que j'ai entreprises, et dont les résultats sont contenus dans le tableau suivant, ne sont pas faites avec de l'eau et de l'alcool absolu, mais avec de

l'eau et de l'esprit de vin, dont la pesanteur spécifique était à $+ 15^{\circ} = 0,83991$, celle de l'eau à la même température étant prise pour unité.

NUMEROS DES EXPÉRIENCES.	L'EAU.	ESPRIT DE VIN de 0,83991 EN VOLUME.	PESANT. SPECIF. du MÉLANGE.	CONTRACTION.
1	36,253	136,860	0,88783	1,648
2	41,907	133,674	0,89413	1,823
3	45,070	130,205	0,89795	1,916
4	49,525	126,573	0,90314	2,056
5	55,271	124,267	0,90845	2,166
6	59,574	114,761	0,91511	2,291
7	62,137	110,138	0,91907	2,387
8	66,832	105,923	0,92375	2,430
9	72,812	102,821	0,92895	2,501
10	76,336	97,970	0,93309	2,536
11	86,217	93,832	0,93713	2,566
12	82,358	85,877	0,94187	2,569
13	91,697	80,531	0,94882	2,560
14	99,111	76,693	0,95319	2,477

Ces expériences donnent les contractions telles qu'elles sont entre l'esprit de vin employé et l'eau; cependant on en peut facilement calculer les contractions de l'alcool absolu et de l'eau, en connaissant seulement celle de l'esprit de vin. En supposant qu'à un volume u de l'esprit de vin, composé d'un volume d'alcool $= v$, et d'un volume d'eau $= V$, on a ajouté un volume d'eau $= W$, en sorte que le volume du mélange soit $= U$, on aura la contraction observée :

$$e = 100. \left(\frac{u + W}{U} - 1 \right)$$

La contraction absolue C du mélange sera de même :

$$C = 100.\left(\frac{v + V + W}{U} - 1\right)$$

et celle qui a déjà eu lieu dans l'esprit de vin :

$$c = 100.\left(\frac{v + V}{u} - 1\right)$$

d'où l'on a, par l'élimination :

$$C = e + c\,\frac{u}{U}$$

Quant au pour cent p d'alcool que contient le mélange, il est donné par l'équation :

$$p = P\,\frac{u}{U}$$

dans laquelle P est le pour cent d'alcool dans l'esprit de vin.

Si à présent on cherche dans le tableau rapporté au commencement de cette note la contraction c et le pour cent p d'alcool absolu dans l'esprit de vin dont la pesanteur spécifique $= 0,83991$; on trouve $c = 2,120$ et $p = 88,30$. Les formules deviennent par conséquent :

$$C = e + 2,120\,\frac{u}{U}$$

et :

$$p = 88,30 \frac{u}{U}.$$

Les pour cent en alcool et les contractions correspondantes, calculées d'après ces formules, se trouvent dans le tableau suivant :

NUMEROS des EXPÉRIENCES.	POUR CENT.	CONTRACTION.
1	70,96	3,351
2	68,45	3,466
3	66,85	3,521
4	64,77	3,601
5	62,44	3,665
6	59,46	3,718
7	57,80	3,774
8	55,45	3,761
9	52,98	3,773
10	50,89	3,758
11	48,82	3,738
12	46,23	3,679
13	42,34	3,576
14	39,47	3,424

En prenant, pour la détermination des coefficiens dans l'équation, entre les contractions et les pour cent, les observations 1, 5, 10 et 14, qui sont situées deux à chaque côté, à une distance presque égale du maximum, on a :

$$C = -17,427 + 22,1751\,p - 2,5381\,p^2 + 0,059865\,p^3.$$

et par suite, pour déterminer le maximum, l'équation :

$$0 = 22,1751 - 5,0762.\ p + 0,17959.\ p^2.$$

dont l'une des racines, étant $= 5,400$, donne $C = 37,75$.

Le maximum de contraction, d'après ces observations, se trouverait ainsi à 54,00 pour cent, et serait $= 3,775$, c'est-à-dire que le volume serait diminué de 103,775 à 100.

D'après l'analyse de l'alcool absolu, il contient en poids 34,454 pour cent d'oxigène. Les 54 pour cent en volume, ou 42,913 pour cent en poids d'alcool, contiennent, par suite en oxigène, 14,785, et les 49,77 pour cent en poids d'eau, une quantité d'oxigène $= 44,248$, laquelle est presque exactement le triple de 14,785. *D'où il suit que le mélange qui est le plus contracté se trouve composé des* 3 *atomes d'eau et d'un atome d'alcool.*

Si l'on calcule le rapport des volumes dans un tel mélange, dans la supposition qu'il soit contracté de 3,775 pour cent, on le trouve composé de 53,939 volumes d'alcool absolu, et de 49,836 volumes d'eau ; ce qui ne diffère que d'un quart du pour cent du résultat calculé d'après les expériences de M. *Gay-Lussac*, et qui s'accorde presque parfaitement avec celui de mes expériences.

La valeur ainsi trouvée ne se rapporte qu'à la température de $+ 15°$. A des températures plus basses, la contraction devient plus grande, et, au contraire, plus petite à des températures plus hautes ; car, d'après les observations de M. *Tralles*, on trouve :

à + 4°	une contraction	= 3,97
à + 17°,5		= 3,60
à + 37°,7		= 3,31

Ce résultat était aussi facile à prévoir, parce qu'à une température plus basse, les particules étant plus rapprochées, leur attraction mutuelle devait devenir plus grande, et par suite, produire une plus grande contraction de la masse.

Comme on l'a déjà remarqué, l'acool et l'eau *se contractent toujours* lorsqu'on les mêle. Cependant M. *Thillaye*, faisant des expériences avec des mélanges d'esprit de vin et d'eau, a trouvé quelquefois une *dilatation* ou *augmentation* de volume. Ce fait est vrai, mais loin d'être en contradiction avec l'autre, il en est une conséquence nécessaire, parce que l'eau-de-vie avec laquelle il faisait ses expériences était d'une pesanteur spécifique = 0,9544 à + 15°, et avait par conséquent subi une contraction absolue = 3,35 pour cent. Nommant ainsi C la contraction totale du mélange, e la variation observée de volume, u le volume de l'eau-de-vie, et U le volume du mélange, on aura :

$$e = C - 3,35 \frac{u}{U}.$$

Si l'on calcule par cette formule la valeur de e pour les mélanges, dont M. *Thillaye* a déterminé les pesanteurs spécifiques, on obtient la troisième colonne du tableau suivant :

L'EAU en VOLUME.	L'EAU DE VIE en VOLUME.	*e.*
1	9	+ 0,11
2	8	+ 0,10
3	7	+ 0,09
4	6	+ 0,02
5	5	— 0,04
6	4	— 0,09
7	3	— 0,14
8	2	— 0,19
9	1	— 0,10

D'où il suit qu'en mêlant cette eau-de-vie avec plus de la moitié de son volume d'eau, le volume du mélange doit nécessairement devenir plus grand que la somme des deux volumes, comme l'avait aussi observé M. *Thillaye.*

RECHERCHES *sur la cause qui produit le Goître dans les Cordilières de la Nouvelle-Grenade.*

PAR J.-B. BOUSSINGAULT.

LORSQU'ON parcourt la Nouvelle-Grenade, on est frappé du grand nombre d'affections goitreuses qui affligent les habitans de cette contrée. Tout en admirant au milieu des Cordilières cette nature si riche et si variée, on

éprouve un sentiment pénible en voyant presque partout l'homme atteint d'une infirmité répugnante, du goître, dont une conséquence immédiate, le crétinisme, présente l'état le plus déplorable sous lequel on puisse observer l'espèce humaine; aussi, en traversant un pays où le goître est fréquent, le voyageur se trouve-t-il comme naturellement porté à rechercher les causes qui peuvent le produire; il se demande souvent pourquoi dans tel village le goître est aussi commun, tandis que dans tel autre, soumis en apparence aux mêmes circonstances climatériques, cette maladie ne se montre pas.

C'est à la discussion des faits qui peuvent conduire à résoudre cette question importante que je me propose de me livrer dans ce travail. J'ai recueilli ces faits dans de nombreuses excursions entreprises dans la nouvelle Grenade; mais, avant d'entrer en matière, je dois commencer par déclarer que je ne possède pas les connaissances médicales nécessaires pour traiter convenablement un semblable sujet; et je n'entreprendrais même pas d'exposer ici mes propres observations, si je n'étais convaincu qu'il n'est pas indispensable d'être médecin pour rechercher la cause de l'endémicité d'une maladie quelconque; chacun peut, en discutant des observations faites dans un pays où une maladie est endémique, assigner les causes probables qui se produisent, et indiquer ainsi aux hommes qui, par état, s'occupent de l'art de guérir, les moyens de la combattre et de la faire disparaître.

Pour procéder avec méthode, je rappellerai d'abord les causes auxquelles on a attribué le plus communément l'origine du goître, en faisant voir en même

temps qu'aucune de ces causes ne saurait être admise comme générale ; je signalerai ensuite une circonstance qui peut avoir une influence marquée sur l'apparition de cette maladie, et j'apporterai, à l'appui de mon opinion, des faits et des expériences qui semblent déposer en sa faveur ; enfin j'indiquerai les précautions qui me paraissent devoir être prises dans les Cordilières, pour se mettre à l'abri des affections goîtreuses.

Je ne crois pas nécessaire de réfuter l'opinion qui attribue le goître à l'ivrognerie, à la malpropreté, à l'usage d'alimens grossiers ; sans doute que les auteurs d'une semblable opinion n'avaient pas eu l'occasion de séjourner dans un pays où le goître est commun ; autrement ils auraient pu observer cette maladie chez les individus les plus sobres et dans la classe aisée de la société.

Une autre opinion, peut-être même la plus accréditée en Europe, est celle qui fait naître le goître de l'influence d'un air chaud et humide ; c'est à cette cause que l'on attribue l'endémicité de cette maladie dans les Vosges, le Valais et les Pyrénées. Sans nier que cet état météorologique de l'air ait de l'influence sur l'apparition du goître, on ne saurait, ce me semble, l'admettre comme cause générale. On voit, il est vrai, des goîtres dans plusieurs villes de la Nouvelle-Grenade, qui, ayant peu d'élévation sur le niveau de la mer, possèdent un climat chaud et humide ; mais j'ai voyagé dans une des contrées les plus chaudes de l'Amérique méridionale, et qui est certainement la plus humide, le Choco, je n'y ai pas rencontré un seul individu qui fût atteint du goître ; cependant, lors de mon séjour à Novita, en

février 1829, la température s'est soutenue, de jour comme de nuit, entre 26 et 27° centigrades. L'hygromètre à cheveu indiquait de 90° à 100°. Cette humidité est générale dans tout le Choco, où il pleut presque continuellement.

Nous venons de voir que, dans un pays où l'homme est constamment plongé dans une atmosphère chaude et très-humide, il ne souffre pas du goître : je montrerai maintenant cette maladie dans des pays froids et peu humides.

Il y a des goîtres à Santa-Fé de Bogotà; or, cette ville, qui est élevée de 2640 mètres au-dessus du niveau de la mer, possède une température moyenne de 14°,5 centig.; et pendant les belles nuits, par un effet du rayonnement nocturne, le thermomètre descend quelquefois jusqu'à 7° centig.

En atteignant les régions élevées de l'atmosphère, soit en s'élevant dans un ballon, soit en montant sur le sommet d'une montagne isolée au milieu d'une plaine, on observe un décroissement rapide dans l'humidité des différentes couches d'air que l'on traverse. Il n'en est plus tout-à-fait ainsi lorsqu'on s'élève en gravissant les différens étages des Cordilières, le décroissement d'humidité est alors bien loin d'être aussi rapide.

Dans les villes placées sur le dos des Andes, l'état hygrométrique de l'air qu'on y respire n'est plus en rapport avec leur hauteur au-dessus de l'Océan. Ce fait s'explique aisément : les plateaux élevés des Andes, qui se trouvent peuplés, sont ordinairement arrosés par de nombreux cours d'eau; l'air peut s'y charger d'humidité comme partout ailleurs, et si l'atmosphère est

réellement plus sèche sur ces plateaux, c'est uniquement parce que, quelle que soit leur élévation, ils sont toujours dominés par des montagnes encore plus élevées, et selon que l'air qui circule dans les villes situées sur le haut des Cordillères franchit, pour y arriver, des montagnes plus ou moins hautes, est lui-même plus ou moins sec.

A Santa-Fé de Bogotà, lorsque l'atmosphère est calme, qu'il fait beau, l'hygromètre de Saussure indique de 43° à 73°. Si le vent vient de l'ouest, il arrive sur le plateau, sans franchir aucune chaîne de montagnes élevées, de l'air qui a séjourné dans la vallée chaude de la rivière de la Magdalena, une partie de la vapeur qui se trouve dissoute dans cet air chaud se condense; il se forme des nuages, l'hygromètre marche rapidement dans l'humidité, la température de l'atmosphère s'abaisse de 1 à 2° centig., et il commence à pleuvoir.

Le contraire a lieu quand le vent souffle de l'E.; l'air, pour arriver sur l'esplanade, a traversé les Paramos de Chingaza, de Summa Paz, d'Usmé. Les Paramos sont des montagnes arides, dont la hauteur surpasse 3000 mètres : on observe dans cette circonstance une grande sécheresse dans l'air. Le 9 mars 1825, par un vent qui depuis plusieurs jours soufflait de l'E., j'ai vu à Santa-Fé, à midi, l'hygromètre à cheveu indiquer 26°; à midi $\frac{1}{4}$, il marquait 38°; à une heure, 57°. C'est la plus grande sécheresse que j'aie encore eu occasion de noter dans les Cordilières.

La petite ville de Chita, dans le département de Boyaca, est élevée de 2976 mètres au-dessus de la mer;

sa température moyenne est d'environ 11,5 cent. : lorsque le vent d'E. souffle dans cette ville, il doit y faire encore plus sec qu'à Santa-Fé, parce que Chita se trouve précisément au pied et à l'orient d'une chaîne de montagnes, dont un point, le Paramò de Chita, n'a pas moins de 3670 mètres de hauteur. Les goîtres sont excessivement communs à Chita.

Les eaux qui proviennent de la fonte des neiges ont aussi été signalées, et peut-être avec quelque fondement, comme capables de produire le goître chez les individus qui par leur situation sont obligés d'en faire usage. Dans la Nouvelle-Grenade, on observe en effet cette maladie chez les habitans des lieux où l'on boit de ces eaux, par exemple, à Mariquita, près de la rivière de Guali, qui sort du glacier de Ruiz, dans les environs d'Ibagué, sur les bords du torrent de Combayma, qui descend du pic neigeux de Tolima ; mais la plupart des villes et des villages dans lesquels le goître est endémique sont éloignés des glaciers, et les eaux qui y sont en usage ne proviennent nullement de la fonte des neiges.

Les eaux de sources ont été également désignées comme propres à donner naissance au goître. Les uns ont attribué les propriétés nuisibles de ces eaux à leur basse température, les autres aux matières salines qu'elles tiennent quelquefois en dissolution.

Je ne connais dans la Nouvelle-Grenade que deux endroits où l'on boit de l'eau de source, dans le village d'Enemocon, sur l'esplanade de Bogotà, où il sort du grès une superbe fontaine ; et dans la ville de Socorro, où l'on fait communément usage d'eau de source sor-

tant d'une roche calcaire. A Enemocon, je n'ai pas vu de goître; à Socorro, ils ne sauraient être plus communs ni plus volumineux. Ces deux faits diamétralement opposés peuvent cependant donner quelque poids à l'opinion qui fait dépendre les propriétés malfaisantes de l'eau de source des principes qui s'y trouvent dessous; car nous voyons l'eau d'Enemocon qui sort d'une roche fragmentaire quartzeuse, ne produire aucun mauvais effet, tandis que l'eau du Socorro, sortant d'une roche calcaire sensiblement soluble, surtout à la faveur de l'acide carbonique que ces eaux de sources contiennent, paraît occasioner le goître.

Cette remarque nous conduit naturellement à examiner si les qualités chimiques des eaux, la nature des matières qu'elles peuvent dissoudre, ont un effet immédiat sur l'origine des goîtres. La question des qualités chimiques des eaux se réduit à une question purement géognostique. On sait effectivement que l'eau, en traversant un terrain, ou en filtrant à travers les différentes strates qui le composent, acquiert quelquefois des propriétés qui la rendent, sinon nuisible, au moins désagréable au goût. J'examinerai donc si le terrain considéré géognostiquement a une influence perceptible sur la production du goître.

Dans la chaîne du littoral de Venezuela on trouve une série de roches granitoïdes, de gneiss, de micaschiste, passant au schiste talqueux ou au schiste argileux; ce sont ces roches, très-diversement associées, qui forment le terrain sur lequel est placée la ville de Caracas et toutes celles comprises dans les vallées de Aragua et du Tuy. Dans la province de Caracas, le

goître n'est certainement pas endémique ; on ne l'observe que très-rarement chez des personnes d'une constitution lymphatique.

Dans la province de Pamplona et dans celle du Socorro, on retrouve un terrain de granite, de gneiss et de micaschiste très-analogue à celui de Caracas : c'est sur ce terrain que sont bâties les villes de Pamplona, de Bucaramanga, de Giron ; dans ces villes, le goître est endémique à un haut degré. La formation de syénite et grünsten porphyrique occupe un espace considérable dans la Nouvelle-Grenade. Les villages de la Montuosa-Baxa, Cacota de Belasco, las Laxas, etc., qui sont sur des roches qui appartiennent à cette formation, offrent beaucoup de goîtres. C'est le même terrain qui constitue toute la province d'Antioquia, une grande partie de la haute vallée du Cauca, le haut Choco : dans ces endroits il n'existe pas de goîtres.

Le schiste argileux de transition n'est pas très-répandu dans la Nouvelle-Grenade ; j'ai cependant eu l'occasion d'en étudier deux bandes ; l'une qui passe par Villeta, et se dirige au nord-est, jusqu'à Muzo, où l'on exploite dans ce même schiste très-carburé les fameuses mines d'émeraudes : sur cette bande se trouvent placés un grand nombre de villages, Villeta, la Palma, Copes El Peñon, Jayme, Pacho, Muzo, etc. ; dans tous ces villages le goître se voit avec fréquence.

L'autre bande schisteuse s'observe dans la Cordilière occidentale, celle qui sépare les bassins de la Magdalena et du Cauca ; ce schiste passe quelquefois à la grauwacke schisteuse ; dans les villages de Juntas, de Timana, et dans plusieurs mines d'or et de platine,

qui ne sont que des alluvions porphyriques déposées sur le schiste, je n'ai pas vu un seul individu goîtreux.

Le grès rouge occupe une place importante au milieu des formations de la Cordilière orientale. Cette formation présente une infinité d'endroits où le goître est endémique ; mais, dans la vallée de Tensa, où l'on retrouve la même formation, on ne connaît pas le goître.

Si le zechstein entre dans la constitution géognostique de la Cordilière orientale, cette roche calcaire, à cause du peu de développement qu'elle y a pris, n'est d'aucune importance pour l'objet qui nous occupe.

Le grès bigarré, au contraire, s'observe dans un grand nombre de localités ; les vallées de Suarez, de Chicamocha, de Suratà, sont creusées en grande partie dans cette formation : on retrouve ce grès à Chità, à Salinas de Chita, à Cheva, à Jérico ; dans tous ces lieux, les affections goîtreuses sont extrêmement communes ; mais sur la Mesa de Gerias, dans le village de Guadalupe, dans les hameaux de los Santos et de Sube, lieux situés également sur le grès bigarré, le goître n'est pas endémique.

Dans la province de Socorro, le grès bigarré est quelquefois recouvert, mais le plus souvent remplacé par des dépôts étendus d'une roche de calcaire coquillier que je rapporte au muschelkalk : on reconnaît cette roche calcaire à Socorro, San Gil, las Palmas, San Benito, etc., etc. ; dans tous ces endroits, le goître est fortement endémique : je ne connais même pas un seul endroit placé sur ce calcaire, ou peut-être aussi sur le zechstein, qui ne soit habité par des goîtreux.

Il résulte de la discussion géologique dans laquelle je suis entré, que jusqu'au grès bigarré inclusivement la nature des roches ne paraît exercer aucune influence sur l'apparition des goîtres; et cette influence, si réellement elle existe, commence à se faire sentir dans les formations de calcaires secondaires; mais il ne faut pas perdre de vue que les terrains calcaires n'occuperaient sur une carte géognostique de la Nouvelle-Grenade qu'un point très-peu étendu, et que par conséquent, dans le plus grand nombre de localités où le goître est endémique, les roches calcaires manquent entièrement.

Recherchons maintenant si la constitution physique, la topographie des lieux où le goître est endémique, présente quelque circonstance particulière.

En Europe, on a mis au rang des causes qui font naître cette maladie la résidence dans des vallées chaudes et profondes, et qui par leur situation étaient à l'abri des vents régnans; c'est à une semblable circonstance locale que Saussure attribuait les goîtres qui se montrent à Servoz et à Chède.

Dans la province de Pamplona, la vallée étroite et profonde de Suratà offre, il est vrai, beaucoup de goîtreux : je puis en dire autant de celle de Chicamocha; mais la vallée bien ouverte de la grande rivière de la Magdalena présente, vers sa partie supérieure, un nombre considérable de villes et de villages où l'on peut observer des goîtres.

Dans la Nouvelle-Grenade, on croit seulement reconnaître un fait général dépendant de la constitution atmosphérique du pays; c'est que les montagnes très-élevées

paraissent avoir une influence prononcée sur l'apparition des affections goîtreuses.

Mariquita, Lajas ne sont élevés que de quelques centaines de mètres au-dessus du niveau de l'Océan ; mais ces villages sont au pied d'une chaîne de montagnes dans laquelle figure le glacier de Ruiz, qui a plus de 5000 mètres de hauteur. La petite ville d'Ibagué n'a que 1328 mètres d'élévation ; mais elle est dominée par le pic de Tolima, qui, d'après mes mesures barométriques, paraît avoir plus de 4900 mètres de hauteur absolue.

Si nous nous élevons dans la Cordilière orientale, nous trouvons plusieurs villes et de nombreux villages situés à une grande élévation, et entourés de montagnes encore plus élevées.

La ville de Santa-Fé de Bogotà, qui a 2640 mètres de hauteur, est bordée, à l'E., par une rangée de montagnes dont quelques-unes ont plus de 3400 mètres d'élévation. Le village de la Montosa-Basa, près Pamplona, qui se trouve à une hauteur de 2654 mètres, a pour voisins le Paramo Rico et l'Alto del Barometro, qui ont 3800 et 3950 mètres d'élévation. Le village de Vetas, élevé de 3254 mètres, est au pied du Paramo de San Urban, dont le point le plus haut atteint 3937 mètres. Je pourrais encore nommer la ville de Pamplona, Chita, Salinas de Chita, los Cerritos, Chitagà et une infinité d'autres villages qui se trouvent dans des circonstances locales absolument semblables : dans tous ces endroits le goître est endémique.

Sur une immense étendue de pays, dans les plaines de l'Apure, du Casanare, du Metà et de l'Orénoque, de

même que dans les Llanos de San Martin, on n'observe pas de goîtres. J'ai dit que cette maladie est inconnue au Choco : or le Choco, arrosé par de nombreuses rivières, ne présente aucune chaîne de montagnes de quelque élévation ; la ligne de partage des eaux de l'Atrato, de celles du San Juan, qui se rendent à la mer du Sud, n'a pas une hauteur remarquable, et cette circonstance sera sans doute un jour mise à profit pour établir la communication des deux mers.

On est donc en droit de conclure des faits que je viens d'exposer, que le goître paraît propre aux lieux placés à une grande élévation, ou à ceux qui sont dominés par des montagnes élevées ; et que cette maladie n'est pas endémique dans les endroits situés dans les plaines et à une assez grande distance des Cordilières.

Avant de rechercher comment les hautes montagnes peuvent contribuer aussi généralement à l'apparition du goître, je dois rendre raison d'une anomalie qui se présente sur le territoire même de la Nouvelle-Grenade, et qui au premier coup d'œil semble s'opposer à la condition à laquelle nous avons été amenés précédemment.

La Cordilière centrale, celle qui divise les bassins de la Magdalena et du Cauca, sort du groupe volcanique de Puracé, à peu près vers le 2ᵉ degré de latitude boréale, et s'étend vers le nord jusqu'au 8ᵉ degré : à partir de son origine, cette chaîne de montagnes offre, sur une longueur de 60 lieues seulement, les glaciers de Huila, de Barragan, de Quindiu, de Tolima, de Santa Isabela et de Ruiz. La pente orientale de cette Cordilière, celle qui verse ses eaux dans la Magdalena,

présente, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, un grand nombre d'endroits dans lesquels le goître se montre très-fréquemment; sur la pente occidentale de la même Cordilière, c'est-à-dire sur celle dont les eaux sont tributaires de la rivière Cauca, les goîtres sont, au contraire, extrêmement rares; on n'en a même jamais observé dans la province d'Antioquia, qui est un pays très-montagneux.

La ville de Cartago, dans la vallée du Cauca, par sa hauteur au-dessus du niveau de la mer, par la température et l'état hygrométrique de son atmosphère, aussi bien que par sa proximité d'un torrent, le Rio de la Vieja, qui prend sa source dans des glaciers de Barragan et du Quindiu, se trouve dans une situation en tout semblable à celle de Mariquita, dans la vallée de la Magdalena. Le village de Sonson, dans la province d'Antioquia, qui a 2538 mètres de hauteur absolue, et qui est dominé par le Paramo de Sonson, élevé de 3212 mètres, rappelle la localité de Santa-Fé de Bogotà; cependant le goître n'est endémique ni à Cartago ni à Sonson; il l'est à Mariquita et à Bogotà. Je ne pousserai pas plus loin ces comparaisons, qu'il me serait facile de multiplier. Si cette maladie n'est pas endémique dans la vallée du Cauca, ni dans Antioquia, cette heureuse circonstance est due à un fait géologique très-intéressant, et sur lequel j'espère un jour attirer l'attention des géologues : je me contenterai ici de le faire connaître sommairement.

J'ai dit que le terrain de syénite et de grunstein porphyrique est propre à la province d'Antioquia; j'ajouterai que cette formation s'étend jusqu'à la vallée haute

du Cauca ; dans la province on observe çà et là des dépôts arenacés peu étendus, et qui par leurs caractères généraux se rapprochent du grès bigarré ; le plus probable cependant est que ce sont de petites formations locales. On voit fréquemment des eaux salées sortir de ces dépôts de grès ; mais une étude suivie de ce terrain fait connaître que ces eaux ne lui appartiennent pas, mais qu'elles proviennent des porphyres qui supportent ces dépôts ; en effet, dans un grand nombre de salines, l'eau salée sort directement de la roche cristalline.

Dans la province d'Antioquia on ne consomme pas d'autre sel que celui qui est fourni par ces singulières salines. Les analyses que j'ai faites de plusieurs de ces eaux salées m'ont démontré que leur composition variait assez, mais que dans toutes il existait une quantité appréciable d'iode. On conçoit à présent la raison pour laquelle le goître ne se montre pas dans la province d'Antioquia ; c'est parce que chaque habitant de cette province prend tous les jours, avec le sel qu'il consomme, une certaine dose d'iode, substance qui est reconnue pour un spécifique sûr contre les affections goîtreuses : on conçoit encore comment il se fait que les personnes attaquées du goître se guérissent toujours lorsqu'elles font un séjour suffisant dans cette province. L'effet salutaire du sel d'Antioquia dans une maladie si à redouter dans la Nouvelle-Grenade, a été connu depuis long-temps ; et bien avant la découverte de l'iode, l'eau mère de la saline de Guaca, près Medellin, était prônée comme un remède efficace contre le goître.

[redacted]

Il semble hors de doute que le privilége dont jouissent les habitans d'Antioquia, et de la haute vallée du Cauca, de ne pas souffrir du goître, est dû à la circonstance que je viens de faire connaître, et cela est si vrai, que je tiens d'une personne qui habite ce pays, que, dans une famille dans laquelle on purifiait le sel avant d'en faire usage pour lui enlever sa saveur légèrement amère et son odeur assez désagréable, on ne tarda pas à ressentir le goître.

A Cartago, pendant très-long-temps on n'a fait usage que de sel iodifère, provenant en grande partie de la saline de Galindo; alors le goître était inconnu. Depuis l'introduction des sels de Zipaquira, les salines iodifères ont été négligées, et déjà l'on voit dans cette ville quelques individus attaqués de cette maladie; et si elle ne fait pas de progrès rapides, c'est à cause que toutes les salaisons se font encore avec les sels du pays qui contiennent de l'iode, et qui ont été reconnus préférables au sel gemme pour la conservation des viandes.

L'anomalie présentée par la province d'Antioquia étant expliquée, nous rechercherons comment les hauts peuvent influer sur la naissance du goître.

Il existe dans la Nouvelle-Grenade une opinion générale qui attribue l'origine du goître aux propriétés nuisibles de certaines eaux : cette opinion vulgaire est fondée sur des observations journalières, et qui sont à la portée de tout le monde. Par exemple, il arrive qu'un individu attaqué du goître va se fixer pour quelque temps dans un endroit où cette maladie n'est pas endémique; le climat de la nouvelle résidence est sensiblement le même, le malade ne change ni son régime,

ni ses habitudes ; l'eau est la seule chose nouvelle dont il fasse usage, et la maladie disparaît ; de là on peut raisonnablement supposer que l'effet salutaire a été produit par le changement d'eau. Il y a plus encore, des personnes fixées dans des lieux où le goitre est fortement endémique, se sont guéries, ou se sont mises à l'abri de cette maladie, en ayant la précaution d'envoyer chercher l'eau pour leur usage à une rivière dont l'eau était réputée bonne, s'abstenant ainsi de boire celle de leur résidence.

Les eaux qui viennent des montagnes élevées sont presque toujours d'une grande pureté ; cependant, si, comme tout tend à le faire croire, les eaux qui descendent de ces montagnes sont susceptibles de faire naître le goître, il faut nécessairement qu'elles diffèrent en quelque chose de celles des plaines.

L'eau peut, en effet, présenter une différence notable dans ses propriétés, et peut-être aussi dans ses effets, selon que du sein de l'atmosphère où elle existait primitivement à l'état de vapeur, elle se sera déposée sur les hautes cimes des Cordilières, ou dans les plaines qui se trouvent presque au niveau des mers.

L'eau, comme on sait, lorsqu'elle est privée d'air atmosphérique, telle que celle qui vient d'être distillée, n'est pas potable, elle est fade et indigeste ; il faut, pour lui rendre ses qualités, la laisser exposée au contact de l'atmosphère pendant un temps suffisant, pour qu'elle puisse reprendre l'air qu'elle avait laissé échapper pendant l'ébullition. En partant du fait bien établi, que la quantité d'un gaz dissous dans un liquide diminue en même temps que la pression décroît, il doit arriver que

l'eau qui se sera déposée sur le sommet des hautes montagnes contiendra réellement moins d'air atmosphérique que celle des lacs ou des rivières qui sont peu élevées au-dessus de l'Océan. En Europe, les eaux qui contiennent peu d'air pour s'être formées dans les hautes régions de l'atmosphère, proviennent nécessairement des glaciers, puisque sous les latitudes moyennes la limite inférieure des neiges existe déjà à la hauteur de 2800 mètres; mais dans l'Amérique équatoriale, où cette limite inférieure des neiges perpétuelles s'élève, selon M. de Humboldt, à 4800 mètres, on conçoit qu'il n'est pas nécessaire que l'eau descende des glaciers pour qu'elle soit peu aérée, il suffit qu'elle vienne d'une hauteur équivalente à celle des glaciers d'Europe, et à cette hauteur, entre les tropiques, la température moyenne de l'air est encore de plusieurs degrés au-dessus du point de congélation. L'eau qui coule sur le plateau de Santa-Fé de Bogotà ne doit pas conserver plus d'air atmosphérique que celle qui sort des glaciers les moins élevés des Alpes ou des Pyrénées.

L'eau de rivière ou de fontaine, réputée de bonne qualité, et lorsqu'elle est au niveau de la mer, renferme 35 centimètres cubes d'air atmosphérique par litre; ce volume d'air doit peser $0^{g},045$, c'est-à-dire, environ $\frac{1}{22000}$ du poids de l'eau : cette quantité, toute petite qu'elle est, suffit cependant pour communiquer à l'eau des propriétés sensibles au goût, et qu'on ne trouve pas dans l'eau récemment bouillie; si, d'un autre côté, on se rappelle que MM. de Humboldt et Gay-Lussac ont prouvé que l'air, quand il est dissous dans l'eau, contient une beaucoup plus forte proportion d'oxigène que

celui de l'atmosphère, il ne paraîtra pas tout-à-fait impossible que l'eau privée de la plus grande partie de l'air très-oxigéné qu'elle est capable de dissoudre, puisse porter à la longue quelque désordre dans l'économie animale. Ces considérations m'ont conduit à déterminer par expérience la quantité d'air atmosphérique contenue dans l'eau en usage dans quelques endroits où le goître est endémique.

L'appareil que j'ai employé consistait en un matras, au col duquel était adapté un tube recourbé qui se rendait sous une cloche étroite et graduée, remplie de mercure. L'eau du matras était élevée graduellement jusqu'à la température de l'ébullition, et entretenue bouillante pendant une demi-heure; le gaz obtenu était mesuré, ensuite on introduisait sous la cloche un fragment de potasse pour absorber le gaz acide carbonique; après l'absorption, le gaz restant était mesuré de nouveau. Dans toutes les expériences, on a tenu compte de la température et de la hauteur du mercure dans le baromètre. Au village de la Montuosa Basa, près Pamplona, on fait usage de l'eau d'un torrent qui descend des montagnes voisines qui ont de 3000 à 3900 mètres d'élévation; le village est élevé de 2454 mètres; les goîtres y sont extrêmement fréquens.

Un litre d'eau du torrent de la Basa a donné par l'ébullition 3 centimètres cubes de gaz acide carbonique et 16 centimètres cubes d'air atmosphérique (temp. 16°, barom. 0m,56); ce volume d'air se réduit à 11,2 cent. cub., si on le ramène à 0° et sous la pression de 0m,76; le poids de ces 11,2 cent. cub. doit être d'environ 0g,013, c'est-à-dire le $\frac{1}{3}$ du poids de l'air atmosphérique contenu

dans la même quantité d'eau prise à peu d'élévation au-dessus du niveau de la mer.

A Santa-Fé de Bogotà, l'eau qui alimente la ville vient d'une chaîne de montagnes située à l'est. La ville est élevée sur l'Océan de 2640 mètres. Les goitres y sont assez fréquens.

Un litre d'eau du torrent de San Francisco a fourni par l'ébullition 17 centim. cub. d'air atmosphérique, à la température de 15° et sous la pression de $0^m,56$; cet air ne contenait pas d'acide carbonique; en réduisant à 0° et sous la pression de $0^m,76$, on trouve que le litre d'eau de San Francisco contient 11,8 cent. cub. d'air atmosphérique.

Dans quelques quartiers de la ville on use de l'eau de source; cette eau suinte du grès rouge. D'un litre d'eau d'un puits de la rue de la Carrera on a retiré par l'ébullition 16,6 centim. cub. de gaz acide carbonique et 17,6 cent. cub. d'air atmosphérique (temp. 15° cent., barom. $0^m,555$). Ramené à 0° et sous la pression de $0^m,76$, ce volume devient 12,2 centimètres cubes.

Les eaux examinées ci-dessus avaient été soumises à l'ébullition aussitôt après avoir été puisées, et comme elles venaient de points plus élevés que celui où les expériences furent faites, elles devaient contenir moins d'air que si elles y avaient séjourné pendant quelque temps; il était donc intéressant de constater combien d'air atmosphérique pouvait absorber l'eau en repos à la hauteur de Santa-Fé de Bogotà, ou, en d'autres termes, sous la pression de $0^m,560$ et à la température de 15 à 16° cent. De l'eau du torrent de San Francisco, et qui avait été puisée en même temps que celle qui a fait le

sujet de l'expérience ci-dessus, a été soumise à l'ébullition après être restée exposée à l'air dans une terrine vernissée, pendant 24 heures. D'un litre de cette eau on a obtenu 2 cent. cub. de gaz acide carbonique et 20,8 cent. cub. d'air atmosphérique (tempér. 16°, barom. 0^m,550). En faisant les corrections comme à l'ordinaire, ce volume devient 14,1 centim. cub.; ainsi, après 24 heures d'exposition dans un vase ouvert, l'eau du torrent a absorbé une petite quantité de gaz acide carbonique et environ le $\frac{1}{6}$ de l'air atmosphérique que cette eau renfermait lorsqu'elle fut puisée. La même eau, après 72 heures d'exposition à l'air libre, s'est trouvée contenir la même quantité de gaz.

L'eau de pluie, en traversant sous forme de gouttelettes, doit être dans une condition favorable pour l'air. Le 2 novembre 1829, à 3 heures après midi, il tomba une averse à Santa-Fé de Bogotà; l'eau de pluie recueillie fut immédiatement soumise à l'ébullition; elle donna par litre 3 cent. cub. de gaz acide carbonique et 14,2 cent. cub. d'air atmosphérique, les gaz supposés à 6° et sous la pression de 0^m,76.

Cette quantité d'air atmosphérique paraît être celle que peut absorber un litre d'eau à la hauteur de Santa-Fé, tandis qu'au niveau de la mer un litre d'eau peut en prendre 35 cent. cub., c'est-à-dire plus du double.

Sur le pic de Tolima, me trouvant à une hauteur de 4700 mètres, j'ai recueilli de l'eau qui vient des neiges qui recouvrent ce dôme trachytique; je n'ai pu faire d'expérience que sur un quart de litre d'eau qui a donné un volume d'air vraiment indéterminable; et quoique cette expérience n'ait donné aucun résultat quantitatif,

elle suffit cependant pour indiquer que la quantité d'air contenu, à cette grande élévation, dans de l'eau de neiges fondues, est très-petite. Nous buvions de cette eau de neige, lorsque nous bivouaquions, un peu plus bas que le glacier; elle nous paraissait, ainsi qu'aux guides, assez désagréable; cependant elle était parfaitement pure, ces eaux de neige formant le torrent de Combayma qui passe près Ibagué, où le goître est fortement endémique.

Le décroissement rapide qui s'observe dans la quantité d'air atmosphérique dissous dans l'eau, à mesure qu'on s'élève dans les Cordilières, peut, ce me semble, expliquer comment il se fait qu'on ne trouve plus de poissons dans les lacs placés à une grande élévation, quoique la température des eaux de ces lacs soit pendant toute l'année de plusieurs degrés au-dessus de 0°. Dans les Pyrénées, au rapport de M. Ramond, les poissons cessent d'exister dans les eaux qui atteignent 2280 mètres de hauteur, mais c'est uniquement parce qu'à cette hauteur les étangs sont gelés une grande partie de l'année. Dans les Cordilières, on ne trouve plus de poissons dans les eaux qui sont élevées de 3600 mètres au-dessus du niveau de la mer, quoiqu'à cette hauteur la température moyenne de l'atmosphère soit encore d'environ 8° cent. Il n'y a pas de poissons dans la lagune de Tecuquita, près Chita; cette lagune a, d'après mes mesures, 3600 mètres d'élévation, et la température de ses eaux était, au moment où je l'ai prise, de 7° cent. A cette hauteur, la végétation est encore active; on voit des insectes; de sorte qu'il est assez naturel d'attribuer la disparition des poissons à ce que l'eau ne contient déjà plus assez d'air pour qu'ils puissent y vivre.

D'après ce que j'ai exposé précédemment, nous pouvons admettre avec quelque probabilité que l'eau qui n'est pas suffisamment aérée, comme celle qui vient des hautes montagnes, peut produire le goître chez les individus qui en font un usage journalier, et nous considérerons cette circonstance comme la cause qui probablement produit le goître à Mariquita, à Lajas, à Coloya et dans les environs d'Ibagué, endroits où se boit de l'eau qui descend des glaciers de la Cordilière centrale. C'est à la même cause que nous attribuons cette maladie à Santa-Fé de Bogota, Tunja, Chita, la Baja, Chitaga, Vetas, etc., etc., etc., lieux qui sont déjà placés à une élévation considérable et qui sont encore entourés de montagnes de 3000 à 4000 mètres de hauteur. Je rapporterai un fait qui tend à confirmer l'opinion qui consiste à voir dans le manque d'air dans l'eau la cause de l'endémicité du goître; à Mariquita, où cette maladie est très-commune, j'ai vu une famille dans laquelle le goître ne se montrait pas; j'appris ensuite que dans cette famille on était dans l'habitude de conserver l'eau du Guali dans un endroit frais pendant 30 ou 40 heures avant de la boire; on conçoit que pendant ce temps l'eau du torrent pouvait absorber l'air qui lui manquait au moment où elle fut puisée. J'ai également entendu assurer à des personnes qui habitent la province de Mariquita, qu'il suffisait de laisser déposer pendant un jour ou deux l'eau des torrens pour qu'elle ne fasse plus naître le goître, parce que par ce repos l'eau laissait déposer les particules terreuses qu'elle tient ordinairement en suspension, et qui, selon les mêmes personnes, étaient la cause du goître; il me paraît plus vraisemblable que la

précaution indiquée a pour objet de laisser à l'eau le temps de s'aérer complètement.

Sur plusieurs points de la Nouvelle-Grenade on voit une rivière dont les eaux, au sortir des glaciers ou des hautes montagnes, sont susceptibles de faire naître le goître, perdre, à mesure qu'elles s'éloignent de leur source, leur fatale propriété, et cela peut être, en acquérant l'air qui leur manquait. La rivière de Chicamocha, par exemple, au pont d'Ogamora, à la Cabulla de Soata, a ses rives habitées par des goîtreux; vingt lieues plus bas, à la Cabulla de Sube, où il y a un hameau assez considérable, on ne voit pas de goître.

Dans les provinces de Pamplona et de Socorro, les goîtres sont très-communs à Surata, à Cacota, Matanza, los Cerritos, Concepcion, Anciso; les eaux en usage dans ces endroits descendent avec impétuosité de montagnes très-élevées. Dans les mêmes provinces, le goître n'est pas endémique dans le village de Guadalupe, ni sur la Mesa de Gerias, au hameau de los Santos; dans ces lieux, qui d'ailleurs sont peu élevés au-dessus du niveau de la mer, un ruisseau serpente doucement au milieu d'un terrain uni. Tout en admettant que dans le plus grand nombre d'endroits habités de la Nouvelle-Grenade, l'endémicité du goître peut s'attribuer au peu d'air renfermé dans les eaux qui descendent des montagnes élevées, il reste encore à expliquer pourquoi cette maladie est également endémique dans quelques lieux peu élevés au-dessus de l'Océan, et dans lesquels on ne boit pas d'eau venant de hautes montagnes, mais bien de l'eau de source, surtout d'un terrain calcaire, comme c'est le

cas dans la ville de Socorro, où les goîtres sont très-communs.

Socorro est bâtie sur un terrain aride, à une assez grande distance de la rivière de Suarez; cette ville est mal fournie d'eau, celle dont on fait généralement usage se retire de puits peu profonds, percés dans le calcaire ou dans le grès calcarifère; la température moyenne de Socorro doit s'approcher de 24° cent.; son élévation absolue d'environ 700 mètres.

Un litre d'eau d'une source de Socorro a donné par l'ébullition 16 cent. cub. de gaz acide carbonique et 12 cent. cub. d'air atmosphérique, les gaz supposés à 0° et sous la pression de $0^m,76$. Dans cette eau il existait en outre une petite quantité de carbonate de chaux et une trace d'un sel calcaire soluble. L'eau de Socorro est donc bien loin de conserver l'air qu'elle est susceptible de dissoudre sous la pression éprouvée dans cette ville; ainsi rien ne s'oppose à ce qu'on attribue le goître à Socorro à l'usage d'eau peu chargée d'air. Un ecclésiastique de mes amis, né dans cette ville, m'a assuré que dans sa famille, qui était très-nombreuse, on n'avait jamais connu le goître, tant qu'on avait fait usage d'eau de pluie; et pour la recueillir, le chef de la famille, qui était un médecin arragonais, avait fait construire une citerne. Il est clair qu'à la hauteur de 700 mètres, qui est celle de Socorro, l'eau de pluie doit être très-chargée d'air, et il faut avouer qu'on ne saurait indiquer un meilleur moyen aux habitans de Socorro pour se garantir du goître.

Le goître se fait encore sentir dans des endroits où on ne boit ni de l'eau de montagnes élevées, ni de l'eau de

source de terrain calcaire ; par exemple, sur l'esplanade près de Santa-Fé de Bogota, comme au village de Piedras, dans la vallée de la Magdalena, où l'on boit de l'eau qui vient de mares dans lesquelles elle est presque stagnante, on rencontre souvent des goîtreux. On observe encore cette maladie dans les plaines où l'eau séjourne sur un terrain tourbeux.

J'ai examiné quelques-unes de ces eaux, et j'ai trouvé qu'elles sont loin de contenir la quantité d'air atmosphérique nécessaire pour constituer une eau de bonne qualité.

D'un litre d'eau d'un marécage près Fontibon, j'ai retiré 12 cent. cub. de gaz acide carbonique et 12 cent. cub. d'air atmosphérique, les gaz à 0° et sous la pression de $0^m,76$.

Les eaux qui sont pendant long-temps en contact avec des feuilles mortes, du bois pourri; celles qui coulent lentement ou qui filtrent à travers une terre végétale riche en humus, sont également très-peu aérées et elles produisent le goître ; c'est le cas à Santa Ana, à Peladero, etc., etc. C'est d'ailleurs un fait bien connu, que les substances végétales s'emparent de l'oxigène de l'air dissous dans l'eau; il suffit même, suivant M. Dalton, de laisser séjourner l'eau dans un vase de bois, pour que très-promptement elle perde la totalité de l'oxigène de l'air qu'elle tient ordinairement en dissolution.

Ainsi, dans la Nouvelle-Grenade, nous voyons le goître être endémique dans les endroits où l'on fait usage soit de l'eau qui descend des hautes montagnes, soit de l'eau de source qui sort d'un terrain de calcaire secondaire, soit enfin d'eau de mare, ou de celle qui est

en contact avec des débris de végétaux ; dans ces trois cas, nous n'avons trouvé qu'une petite quantité d'air atmosphérique en dissolution. Toutefois il y a quelques exceptions ; on pourrait citer des villages et même des villes importantes, dans lesquelles on fait usage d'eaux qui, par leur origine, doivent être peu chargées d'air atmosphérique, sans que pour cela le goître y soit endémique ; mais on trouve que, dans ce cas d'exception, la masse de la population est de race indienne ; il paraît que cette race n'est pas susceptible d'être affectée par le goître, du moins n'ai-je pas encore rencontré un Indien de race pure qui fût atteint de cette maladie. Dans le village de Coloya, à Piedras, sur les bords du Combayma, on n'observe pas de goître chez les Indiens, tandis que les blancs, les nègres, les mulâtres et même les métis sont presque tous goîtreux.

S'il fallait encore une preuve pour démontrer que le goître n'attaque pas les Indiens, je citerais le témoignage d'un voyageur célèbre qui, bien long-temps avant moi, avait fait la même remarque : « Les indigènes à teint « cuivré, dit M. de Humboldt, jouissent d'un avantage « physique qui tient sans doute à la grande simplicité « avec laquelle leurs ancêtres ont vécu pendant des mil- « liers d'années. Je n'ai jamais vu un Indien bossu ; il « est extrêmement rare d'en voir de louches, de boiteux « ou de manchots. Dans les pays dont les habitans souf- « frent du goître, cette affection de la glande thyroïde « ne s'observe jamais chez les Indiens, rarement chez « les métis. »

Il nous reste à examiner, en raisonnant dans l'hypothèse qui attribue l'endémicité du goître à l'usage d'eaux

peu aérées, quels seraient les moyens hygiéniques à mettre en pratique pour se préserver de cette maladie.

Dans les lieux qui sont peu élevés au-dessus de la mer, et dans lesquels le goître paraît être endémique, parce qu'ils sont situés sur le bord d'un torrent qui descend de hautes montagnes, il suffirait, pour faire absorber à l'eau l'air qui peut lui manquer, de la laisser reposer pendant un jour. J'ai fait voir que dans la province de Mariquita cette précaution produisait de bons résultats.

Dans les endroits peu élevés, et où le goître peut s'attribuer à l'usage d'eau de source sortant d'un terrain calcaire, on devrait engager les habitans à construire des citernes afin de recueillir et de substituer l'eau de pluie à l'eau de source; dans les temps de sécheresse, on retirerait sans doute encore un très-grand avantage des citernes, en y faisant séjourner l'eau de source pendant 30 ou 40 heures avant de la boire; pendant ce séjour, l'eau de source abandonnerait peu à peu son acide carbonique qui serait remplacé en grande partie par de l'air atmosphérique. On devrait aussi recommander l'eau de pluie aux habitans des lieux où le goître paraît provenir de l'usage d'eaux dormantes et en contact avec des matières végétales.

Ces moyens simples de se procurer de l'eau chargée d'air atmosphérique ne donneraient plus de résultats marqués dans les endroits situés à une grande élévation au-dessus de la mer, parce que le peu de pression de l'atmosphère éprouvée dans ces endroits ne permet plus à l'eau d'absorber une dose suffisante d'air atmosphérique. Par exemple, à Santa-Fé de Bogotà, quelque

chose que l'on fasse, l'eau n'absorbera jamais plus de 14 ou 15 centimètres cubes d'air par litre d'eau. A Chita, l'eau absorbera encore moins d'air qu'à Bogotà. Ainsi, dans les cas extrêmement nombreux, dans les Cordilières, où les endroits habités sont placés à une grande élévation, la seule chose qu'on puisse proposer pour combattre le goître est le spécifique connu de cette maladie, l'iode. Ce moyen, sur l'efficacité duquel il n'est plus permis d'élever un doute, est facile à mettre en pratique dans la Nouvelle-Grenade, où la nature a placé le remède à côté du mal, en faisant sortir des roches de la vallée du Cauca et d'Antioquia d'innombrables sources d'eau salée, dans laquelle l'iode se trouve en quantité appréciable.

Les salines de Guasa, de Matasano, del Retiro, de Rio grande, etc., etc., etc., près Medellin; celles del Penol, del Ciruelo, de Mapura, de Mogan, de Muela et de Ippà près la Vega de Supia; enfin celles de Galindo, de la Payla, del Morciegalo, etc., etc., etc., et surtout celle d'Asnenga, dans la haute vallée du Cauca, peuvent fournir des sels chargés d'iode.

Ces sels, dans lesquels l'iode existe à un état qui n'est pas encore bien défini, sont peut-être préférables au médicament pur qui, lorsqu'il est administré par des mains peu expérimentées, peut occasioner de graves accidens. Une expérience de près de deux siècles, faite sur la population d'une province entière, a prouvé dans Antioquia que les sels iodifères n'ont aucune action nuisible sur l'économie animale.

Je considère comme certain que le goître disparaîtrait des Cordilières, si l'autorité prenait des mesures conve-

nables pour qu'il soit établi dans chaque chef-lieu de canton où le goître est endémique, un dépôt de sel contenant de l'iode, et dans lequel chaque habitant pourrait aller acheter le sel nécessaire à sa consommation. L'industrie d'Antioquia et de Cauca recevrait un nouveau degré d'activité par la préparation et l'exportation des sels iodifères. Il est vrai que le revenu des salines administrées par l'Etat pourrait en souffrir; mais j'écris ici dans l'intérêt de la santé des citoyens, et non pas dans l'intérêt du fisc.

Quand on considère le nombre vraiment effrayant de goîtreux et de crétins qui s'observent dans la seule Cordilière orientale, on est étonné que le gouvernement n'ait pas depuis long-temps dirigé l'attention des observateurs sur la question de l'endémicité du goître. Dans la Nouvelle-Grenade, cette question, considérée sous le rapport politique, est de la plus haute importance; car le goître ne défigure pas seulement l'homme, il exerce encore sur ses facultés intellectuelles les effets les plus funestes.

Mémoire *sur les Matières colorantes de la Garance;*

Par MM. H. Gaultier de Claubry et J. Persoz.

Ire Partie.

(Déposé à l'Académie des Sciences le 23 octobre 1826, et lu le 13 décembre 1827.)

Les recherches qui ont été faites dans le but d'extraire

la matière colorante que renferme la garance ont occupé un assez grand nombre de chimistes, et procuré cependant peu de lumières sur la véritable nature de cette substance. Pour ne citer que les travaux les plus récens qui ont été publiés à ce sujet, nous ne nous occuperons que de ceux que M. Kuhlmann, d'une part, et MM. Robiquet et Colin, de l'autre, ont entrepris sur cette matière. Leur but a été plus particulièrement d'obtenir à l'état de pureté la matière ou les matières colorantes que contient la garance.

D'après M. Kuhlmann, la garance contient deux matières colorantes : l'une fauve, qu'il a négligé d'examiner, et l'autre rouge, qui paraît avoir fixé plus particulièrement son attention. On peut obtenir cette dernière substance, en faisant bouillir avec l'eau la garance épuisée par la macération à froid dans ce liquide et précipitant la liqueur par l'acide sulfurique, puis reprenant le résidu par l'alcool et soumettant cette liqueur à l'évaporation.

MM. Robiquet et Colin, au contraire, pensent que cette matière ne peut être considérée comme un principe pur, et, par suite de recherches assidues et remarquables par les résultats auxquels ils sont parvenus, ils ont admis que le principe colorant de la garance était la substance particulière qu'ils ont désignée sous le nom d'*alizarine*. On obtient cette matière en délayant la garance dans 3 à 4 parties d'eau, et l'on abandonne le mélange pendant 8 à 10 minutes à la température de 15 à 20°. La liqueur qui est acide se prend en gelée par le refroidissement ; cette gelée, égouttée et lavée avec peu d'eau, est ensuite délayée à plusieurs reprises dans

une grande quantité d'alcool concentré. La liqueur distillée aux $\frac{4}{5}$ pour en séparer l'alcool, on verse sur le résidu de l'acide sulfurique qui en précipite des flocons fauves ; on lave ceux-ci à plusieurs fois par décantation, et après les avoir séchés, on les soumet à l'action de la chaleur. L'alizarine se sublime et vient se déposer en cristaux aiguillés sur les parois du vase.

Il nous a semblé que les chimistes dont nous venons de parler n'ont point opéré sur la véritable matière colorante de la garance, parce qu'en répétant leurs expériences et cherchant à appliquer ces couleurs sur des tissus, nous n'avions, avec la matière colorante de M. Kuhlmann, qu'une couleur pâle, mais assez solide, et en nous servant de celle qu'ont obtenue MM. Robiquet et Colin, une couleur rose beaucoup moins solide que celle que l'on obtient dans la teinture avec la garance.

Nous avons vainement cherché, au moyen de mordans, à rendre stable et d'une teinte plus intense cette dernière substance, et nous avons été conduits, par ces recherches, à un traitement de la garance absolument différent de tous ceux qui avaient été suivis jusqu'ici, prévoyant bien, comme M. Mérimée l'avait présumé, que cette plante contenait deux principes colorans, mais que l'on n'avait pas encore séparés.

Après nous être assurés, par des expériences directes, que les acides n'enlevaient aucune quantité sensible de matière colorante à la garance, expériences qui viennent à l'appui de ce qu'on observe souvent dans les arts sur l'insolubilité de la matière colorante dans une eau où la fermentation a eu lieu, nous avons été conduits à faire

usage de l'acide sulfurique pour transformer en sucre la grande quantité de matière gommeuse que contient la garance et qui rend si difficile les lavages qu'on est obligé de lui faire subir.

En traitant la garance par le carbonate de soude, M. Mérimée avait cru l'épuiser d'une matière fauve tout-à-fait inutile pour la préparation des laques auxquelles elle ôte leur éclat. C'est dans ces lavages que nous avons recherché et rencontré une substance colorante particulière qui, dans son état de pureté, n'avait, à notre connaissance, été examinée par aucun chimiste.

Voici le procédé que nous avons suivi pour obtenir les deux matières colorantes dont nous croyons avoir démontré l'existence dans la garance.

Cette matière en poudre est délayée dans une assez grande quantité d'eau pour former une bouillie très-claire; on ajoute à la liqueur 90 grammes d'acide sulfurique pour chaque kilogramme de garance. Au moyen de vapeur que l'on fait passer dans la liqueur, ou en faisant bouillir celle-ci directement, on opère bientôt la transformation de la gomme en sucre, et le lavage de la garance s'opère alors avec une très-grande facilité.

Les liqueurs sont d'un jaune légèrement verdâtre; neutralisées par les alcalis, elles deviennent d'un vert plus marqué sans donner de précipité.

La garance ainsi traitée et mise en contact, à chaud, avec une dissolution de carbonate de soude, est facilement épuisée après deux opérations; on la soumet alors à des lavages successifs jusqu'à ce que les liqueurs passent tout-à-fait incolores.

Les liqueurs colorées étant réunies, on les neutralise

par le moyen d'un acide ; il s'y produit un précipité rouge marron qui, après avoir été bien lavé, est dissous par l'alcool. On distille les liqueurs, et la matière obtenue par l'évaporation jouit des propriétés que nous lui assignerons dans un instant. Nous donnerons à cette substance le nom de *matière colorante rouge.*

La garance épuisée par le carbonate de soude et lavée comme nous l'avons dit précédemment, est mise en contact, à chaud, avec une dissolution d'alun. La liqueur prend une superbe couleur rouge cerise ; on la filtre et on y verse un petit excès d'acide sulfurique concentré ou d'acide hydrochlorique, mais non d'acide nitrique, qui y déterminent un précipité d'un beau rouge légèrement orangé qu'on jette sur un filtre et qu'on lave avec soin ; on le dissout dans l'alcool et on fait évaporer. Cette substance présente des caractères différens de ceux que nous avons trouvés à la matière précédente ; nous la désignerons sous le nom de *matière colorante rose.* Nous allons nous occuper successivement des propriétés qu'elles présentent l'une et l'autre.

Matière colorante rouge.

Cette substance est sous forme d'une masse brun-rouge à cassure brillante ; l'eau froide en dissout à peine une quantité sensible ; l'eau chaude en dissout une proportion plus considérable qu'elle ne laisse pas déposer par le refroidissement.

Les acides faibles ne l'altèrent pas ; l'acide sulfurique concentré la dissout à froid, et surtout à l'aide d'une légère chaleur, sans dégagement d'acide sulfureux.

L'acide nitrique ne l'attaque qu'à chaud, il se forme

des flocons blancs qui paraissent être de l'acide mucique.

La potasse, la soude et l'ammoniaque la dissolvent très-bien à froid; avec les deux premières substances, la dissolution, qui est d'un beau rouge, ne change pas au contact de l'air, tandis que la dissolution dans l'ammoniaque se trouble à mesure que cette base se dégage.

Les carbonates alcalins la dissolvent également et donnent des liqueurs d'un beau rouge orangé.

Les acides précipitent la matière colorante de ces diverses dissolutions sans que la matière colorante soit altérée.

L'alcool dissout la matière colorante rouge même à la température ordinaire; elle en prend surtout une plus grande quantité par une macération prolongée à 40° c. environ; la liqueur est d'un rouge foncé comme la dissolution alcoolique de safran. Lorsqu'on l'évapore à une douce chaleur, elle laisse déposer une substance brune qui présente des reflets cuivrés et verts.

L'éther la dissout plus facilement que l'alcool, à froid et à chaud; par l'évaporation spontanée, on obtient la matière colorante sous forme d'aiguilles cristallines.

L'eau d'alun ne dissout pas sensiblement de matière colorante rouge, et cela doit être, puisque cette substance forme avec les sels alumineux des composés insolubles.

La matière colorante rouge chauffée dans un tube à la flamme d'une lampe à l'alcool, se décompose en donnant des traces d'alizarine, les divers produits des matières végétales, particulièrement du goudron et un charbon volumineux.

Appliquée sur les tissus par voie de teinture, elle leur donne, quand ils ont été convenablement mordancés

avec un sel d'alumine, une couleur d'un rouge de brique sans éclat, mais très-solide.

Le chlore ne l'altère qu'avec difficulté et seulement par une action prolongée.

Le protochlorure d'étain la dissout facilement à chaud, et produit un composé très-solide.

Elle se dissout également dans l'hydrosulfate d'ammoniaque; la liqueur est d'un beau rouge brun.

Le protoxide d'étain mêlé avec un peu de potasse en prend une grande quantité; la liqueur a la couleur de la teinture de safran. Appliquée sur un tissu, elle s'y combine et donne une couleur d'un rouge sale qui devient plus clair par l'action des alcalis caustiques.

La matière colorante rouge est dissoute par l'arseniate et l'arsenite de potasse; elle se dissout également dans le silicate et l'aluminate de potasse; mais c'est peut-être à l'excès d'alcali de ces deux derniers sels qu'il faut attribuer la dissolution.

Matière colorante rose.

Cette substance obtenue en précipitant par l'acide sulfurique la liqueur alunée obtenue en traitant la garance déjà épuisée par le carbonate de soude et desséchée se présente sous forme de masse solide, à cassure résineuse, comme celle de la gomme gutte; pulvérisée, elle donne une superbe couleur rose qui offrirait peut-être à la peinture une ressource avantageuse.

L'acide sulfurique faible ne l'attaque pas.

L'acide nitrique concentré la décompose à froid; on obtient une liqueur jaune qui dépose de petits cristaux

d'acide oxalique. L'acide faible n'agit pas sur cette matière colorante.

Les alcalis caustiques la dissolvent à froid ; la liqueur est d'une belle couleur violette dont l'intensité augmente en élevant la température ; en saturant la liqueur par l'acide sulfurique, la couleur violette disparaît et se trouve remplacée par une couleur rouge jaunâtre.

En abandonnant à elle-même la dissolution de matière colorante dans la potasse, elle se décolore au bout de quelque temps, et la matière rose s'en précipite ; la matière rouge ne se conduit pas de la même manière.

Les carbonates dissolvent à chaud la matière rose, la liqueur est d'un rouge d'orseille ; par le refroidissement, la substance colorante se dépose.

L'alun et les sels alumineux solubles la dissolvent avec beaucoup de facilité ; la liqueur est d'une belle couleur rouge cerise. Cette propriété prouve la différence de cette substance avec la matière rouge qui est insoluble dans les mêmes agens.

L'eau ne dissout que de très-faibles quantités de la matière rose.

L'alcool la dissout à froid, et en plus grande quantité à chaud ; la couleur est d'un rouge-cerise brillant ; en y ajoutant de la potasse, la liqueur devient rouge-violacé, et après quelque temps la matière colorante se précipite.

La garance épuisée de la matière gommeuse et de la matière colorante rouge par le carbonate de soude ou le protochlorure d'étain donne une liqueur absolumen semblable.

L'éther dissout la matière colorante rose ; la couleur de la dissolution est d'un rouge plus intense que celui

de la dissolution alcoolique. Ces deux liqueurs donnent, par l'évaporation spontanée, des cristaux aiguillés de 4 à 5 lignes de longueur.

Le chlore détruit la matière rose plus facilement que la rouge.

Exposée à l'action de la chaleur, elle se décompose comme la matière rouge en donnant un peu d'alizarine.

Le protochlorure d'étain n'a point d'action sur cette matière.

L'hydrosulfate d'ammoniaque la dissout à froid; la liqueur est d'un rouge foncé qui augmente d'intensité par un contact prolongé avec un excès de matière colorante. Cette liqueur laisse sur le tissu une belle couleur rose.

Le protoxide d'étain auquel on ajoute quelques gouttes de potasse dissout à froid la matière rose en toutes proportions; la liqueur est d'un rouge extrêmement brillant et communique aux tissus un beau rose pur.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid la matière colorante et prend une belle teinte rouge-cerise; en ajoutant de l'eau à la liqueur, la matière colorante se précipite sans avoir éprouvé d'altération.

L'arseniate et l'arsenite de potasse dissolvent la matière colorante, ainsi que l'aluminate et le silicate de potasse; l'excès d'alcali de ces deux derniers sels peut être la cause de la dissolution.

D'après les propriétés que nous avons reconnues aux deux substances colorantes que nous avons trouvées dans la garance, nous avons été conduits à un procédé qui nous avait occupé long-temps, et qui nous paraît très-simple; il consiste à détruire la matière gommeuse,

comme nous l'avons indiqué précédemment, et à traiter la garance ainsi épuisée par l'oxide d'étain mêlé d'un peu de potasse. On obtient une liqueur d'un rouge très-foncé, dans laquelle un tissu aluné prend en quelques instans une couleur rouge-brun très-intense.

L'emploi de l'oxide d'étain mêlé avec de la potasse permet d'épuiser complètement la garance des deux matières colorantes qu'elle contient. En ajoutant quelques gouttes d'acide, ces deux substances se précipitent sous forme de flocons rouges qu'on lave avec soin; en traitant ensuite ce précipité par l'eau d'alun, on dissout la matière colorante rose, et on obtient pour résidu la matière rouge qu'il suffit de laver pour la séparer de la première.

Pour obtenir ensuite les deux matières colorantes à l'état de pureté parfaite, il faudrait précipiter la matière rose de la dissolution alumineuse par le moyen de l'acide sulfurique, et les dissoudre l'une et l'autre dans l'alcool ou mieux dans l'éther dès qu'elles se sépareraient en aiguilles cristallines par l'évaporation spontanée.

On peut également avec la garance brute, et sans avoir décomposé la matière gommeuse, obtenir les matières colorantes en la traitant par le chlorure d'étain; 30 grammes de ce sel par kilogramme de garance suffisent parfaitement

Les détails que nous venons de donner nous semblent prouver qu'il existe dans la garance deux substances colorantes différentes dont la combinaison en diverses proportions donne l'éclat et la solidité aux teintures faites avec cette matière. Ce qui a peut-être empêché d'apercevoir jusqu'ici la *matière colorante rouge*, c'est

que l'on s'est toujours occupé à rechercher le principe colorant des belles laques dont M. Mérimée a décrit la préparation, et que M. Kuhlmann, qui a aperçu la *matière rouge*, ne l'a point séparée de la *matière rose* avec laquelle elle se trouvait, et que les sels alumineux peuvent enlever, comme nous l'avons démontré précédemment.

Mémoire *sur le Soufre hydrogéné ou l'Hydrure de soufre*,

Par M. Thenard.

(Lu à l'Académie royale des Sciences, le 5 décembre dernier.)

Lorsque j'eus découvert le bi-oxide d'hydrogène, corps éminemment remarquable en ce qu'il se laisse décomposer par beaucoup d'autres corps, sans que ceux-ci s'emparent d'aucun de ses principes, il me fut facile de prévoir qu'il devait être le type d'une classe de composés qui n'avaient point encore d'analogues et qui établiraient bientôt dans la chimie une branche toute nouvelle.

Aujourd'hui je vais chercher à prouver que ces vues commencent à être réalisées par l'expérience. L'exemple qui me servira de démonstration se rencontre dans le soufre hydrogéné ou l'hydrure de soufre à un point qui ne laisse rien à désirer et qui doit porter la conviction dans les esprits les plus difficiles.

L'hydrure de soufre, obtenu pour la première fois par Schèele et examiné depuis par Berthollet, est un liquide sur lequel peu d'observations ont été faites. On sait seu-

lement qu'il est jaunâtre, plus dense que l'eau, insoluble en elle ; que sa consistance est huileuse ; son odeur, désagréable ; qu'il se décompose spontanément à la température ordinaire, et à plus forte raison à une température élevée ; que les sulfures alcalins en opèrent aussi la décomposition (1) ; que les acides lui donnent au contraire de la stabilité (2) ; enfin, qu'on l'obtient en versant le sulfure hydrogéné de potasse dans un excès d'acide hydrochlorique étendu d'eau, et non pas l'acide dans le sulfure.

Maintenant, faisant abstraction de tout ce qui a été dit sur ce corps, je vais en décrire les principales propriétés.

L'hydrure de soufre est toujours liquide à la température ordinaire. Sa couleur est le jaune tirant quelquefois sur le brun verdâtre. Appliqué sur la langue, il la blanchit, à la manière du bi-oxide d'hydrogène, et y cause un sentiment de cuisson difficile à supporter. Quelques gouttes d'hydrure étendues sur le bras finissent aussi par décolorer et même altérer la peau. Il détruit facilement la couleur du tournesol : cet effet a lieu instantanément surtout lorsqu'après avoir versé du sulfure hydrogéné de potasse dans l'acide hydrochlorique, on plonge le papier bleu dans la liqueur où l'hydrure se trouve suspendu. Sa consistance varie : tantôt il coule comme une huile essentielle, et tantôt comme une huile grasse : ce

(1) Berthollet, *Ann. de Chimie*, t. 25.

(2) Thenard, 4e édition de son *Traité de Chimie*, 1824. Plusieurs années avant 1824, je connaissais cette propriété, et je la présentais à mon cours du Collége de France comme rapprochant l'hydrure de soufre du bioxide d'hydrogène.

qui, selon toute apparence, dépend de la quantité de soufre et d'hydrogène sulfuré qu'il contient et qui est variable.

Sa densité doit varier de même ; je l'ai trouvée de 1,769 dans un hydrure dont la fluidité n'était pas grande. Son odeur est particulière et désagréable ; elle se manifeste d'une manière vive, mais seulement au moment où l'hydrure vient d'être produit et où l'on décante la liqueur qui le recouvre ; alors il affecte péniblement les yeux, et probablement qu'il est très-chargé d'hydrogène sulfuré.

Un froid de 20° ne le solidifie pas. La chaleur de l'eau bouillante le décompose promptement ; la décomposition commence même à s'effectuer vers la température de 60 à 70°. Dans tous les cas, le liquide se transforme en gaz hydrogène sulfuré qui se dégage et en un résidu de soufre.

Abandonné à lui-même, le soufre hydrogéné, s'il est pur, s'altère peu à peu ; il laisse dégager quelques bulles de temps à autre, et finit par ne plus être que du soufre, mou d'abord, qui prend ensuite l'état solide.

L'air est sans action sur lui dans les circonstances ordinaires ; mais, à l'approche d'une bougie allumée, il l'enflamme. L'hydrogène forme de l'eau ; le soufre, de l'acide sulfureux.

Le charbon très-divisé produit avec le soufre hydrogéné un dégagement de gaz hydrogène sulfuré.

Le platine, l'or, l'iridium et plusieurs autres métaux en poudre y occasionent un semblable dégagement de gaz. S'unissent-ils au soufre ? cela n'est pas probable.

Beaucoup d'oxides possèdent également cette propriété. Quelques-uns la possèdent au point qu'une vive effer-

vescence a lieu tout-à-coup. Tel est le peroxide de manganèse ; tels sont encore la magnésie et la silice ; tels sont surtout des fragmens pulvérisés de baryte, de strontiane, de chaux, de potasse et de soude.

Mais ce qui paraîtra plus extraordinaire, c'est que la potasse et la soude en dissolution font naître les mêmes phénomènes. Le dégagement de gaz est même si grand que la liqueur agitée entre comme en ébullition.

Des résultats analogues se manifestent avec l'ammoniaque.

J'ai dû essayer l'action des oxides faciles à désoxigéner. Elle est instantanée ; il y a réduction de l'oxide, production d'eau, incandescence. Voilà ce que nous offre du moins l'oxide d'argent, l'oxide d'or, etc.

Les sulfures présentent, comme les corps précédens, des phénomènes dignes d'attention. Tous tendent à décomposer le soufre hydrogéné et à en dégager l'hydrogène sulfuré. L'effervescence est très-sensible avec le sulfure de plomb pulvérisé, très-vive avec le kermès et le soufre doré, et plus vive encore avec les sulfures alcalins en poudre. Chose remarquable, elle est forte, même avec les persulfures alcalins dissous ; alors en même temps qu'il y a dégagement de gaz, il y a précipitation de soufre.

Le sucre, l'amidon, la fibrine, la chair musculaire agissent aussi sur le soufre hydrogéné. L'action est lente, toutefois elle est plus marquée avec les matières animales qu'avec les matières végétales, et l'on recueille bientôt avec les premières assez d'hydrogène sulfuré pour en faire l'essai par les alcalis.

Agitée avec l'hydrure de soufre, l'eau ne le dissout pas sensiblement. Sans doute qu'elle le décompose en

partie, car elle se charge d'un peu d'hydrogène sulfuré et devient laiteuse.

C'est aussi de cette manière qu'agit probablement l'alcool.

Quant à l'éther sulfurique, il opère d'abord la dissolution de la liqueur, et bientôt laisse déposer une foule de cristaux en aiguilles blanches qui, par leur prompte dessication à l'air, prennent une couleur jaune et semblent être du soufre pur. Que se passe-t-il? c'est ce que j'examinerai et dirai plus tard.

Enfin les acides, loin de décomposer l'hydrure de soufre, lui donnent de la stabilité et exercent sur lui une action entièrement opposée à celle du charbon, des métaux, des oxides, des sulfures. L'hydrure est-il pur? il s'altère à la manière du bi-oxide d'hydrogène. Est-il en contact avec quelques gouttes d'eau aciduléc? il se conserve très-long-temps. Aussi le peroxide de manganèse, qui en opère aisément la décomposition, cesse-t-il de le décomposer sous l'influence des acides.

Quoique bien connue, la préparation de l'hydrure de soufre a dû être pour moi un nouveau sujet d'études et d'observations. On sait depuis long-temps, à la vérité, que, pour préparer l'hydrure de soufre, il faut verser le sulfure hydrogéné de potasse dans un excès d'acide hydrochlorique étendu d'eau, et non l'acide dans le sulfure hydrogéné. Mais on était loin d'en connaître la cause : on croyait que le sulfure s'appropriait l'hydrogène sulfuré de l'hydrure. Il n'en est rien : c'est le sulfure qui décompose tout-à-coup l'hydrure en donnant lieu à un dégagement de gaz et à un dépôt de soufre.

Tous les sulfures hydrogénés et presque tous les acides sont propres à cette préparation. J'emploie de

préférence l'acide hydrochlorique du commerce étendu de deux fois son poids d'eau et le sulfure hydrogéné de chaux obtenu en faisant bouillir pendant plus que moins de temps de l'eau sur la chaux et un excès de soufre. L'acide est versé dans un grand entonnoir dont le bec doit être fermé avec un bouchon; le sulfure est ensuite ajouté peu à peu, en ayant soin d'agiter continuellement la liqueur; et bientôt l'on voit l'hydrure qui commence à se déposer. Celui qui se sépare d'abord est plus liquide que l'hydrure qui se dépose en dernier lieu. Rien de plus facile que de le mettre à part et de fractionner les produits.

Dans cette préparation, du soufre se dépose sans qu'il se dégage sensiblement d'hydrogène sulfuré. Je m'en suis assuré en opérant dans une cornue tubulée dont le col communiquait par un tube recourbé avec une éprouvette pleine de mercure. Or, puisque dans le sulfure hydrogéné il y a un atome d'hydrogène sulfuré et quatre atomes de soufre unis à l'alcali, il semble que l'hydrure de soufre devrait contenir au moins cette proportion d'hydrogène sulfuré. Cependant cela n'est pas; du moins dans toutes les analyses que j'ai faites jusqu'ici, j'ai trouvé plus de 4 atomes de soufre pour 1 atome d'hydrogène sulfuré; je me propose d'en rechercher la cause, que je soupçonne être due à ce que l'hydrogène sulfuré serait en partie décomposé par l'acide hyposulfureux au moment de la séparation de l'hydrure. Peut-être parviendrai-je à obtenir un bisulfure d'hydrogène : il serait possible que ce bisulfure ne fût autre chose que la portion de matière qui affecte péniblement les yeux, et dont l'odeur est si vive.

Ce qui me paraît démontré dès à présent, c'est que

la composition de l'hydrure de soufre varie et que l'acide qui sert à le préparer n'entre point dans sa composition. Le premier que j'ai analysé m'a semblé formé de 8 atomes de soufre et de 1 atome d'hydrogène sulfuré. Un autre plus liquide ne semblait renfermer que 6 atomes de soufre. Pour arriver à ces résultats, j'ai essayé d'abord de chauffer dans un tube de verre un poids donné d'hydrure et de recueillir exactement le gaz sur le mercure. L'analyse est facile à conduire. Le dégagement gazeux s'opère à volonté, et le soufre reste dans le tube; mais quelque chose que l'on fasse, il y a toujours un peu de liqueur entraînée, de sorte que les poids réunis du soufre et de l'hydrogène sulfuré ne représentent pas entièrement le poids de liqueur sur lequel on opère.

Cet inconvénient m'a fait renoncer à ce mode d'opérer. J'en ai adopté un autre qui réunit toute l'exactitude désirable. Il consiste à peser l'hydrure dans une ampoule, à la faire passer sous une éprouvette pleine de mercure, et à chauffer l'éprouvette avec un réchaud circulaire en fil de fer. Bientôt l'ampoule crève, et quelque temps après la décomposition est complète. Il ne reste plus qu'à mesurer le gaz qui est toujours de l'hydrogène sulfuré pur, qu'à en apprécier le poids et qu'à le retrancher de celui de l'hydrure soumis à l'analyse pour conclure la quantité de soufre. La seule précaution qu'il soit nécessaire de prendre, c'est de mouiller les parois de l'ampoule avec de l'eau légèrement acidulée. Tel est aussi l'artifice qu'il faut employer lorsque l'on veut déterminer la densité de l'hydrure. Par ce moyen il n'éprouve aucune altération. Au contraire, s'il était pur, des bulles s'en dégageraient de temps à autre et les opérations deviendraient difficiles et inexactes. Est-il besoin d'observer que l'on

tient compte de la très-petite quantité de liqueur acidulée que l'on ajoute.

Telles sont les principales remarques que j'ai faites jusqu'à présent sur l'hydrure de soufre; elles prouvent, je crois, d'une manière évidente ce que j'ai avancé au commencement de ce Mémoire, savoir qu'il y a une analogie complète entre ce singulier composé et le bi-oxide d'hydrogène.

Tous les phénomènes se prévoient de même dans les deux cas; un seul, au premier aspect, paraît faire exception : c'est celui qui dépend de la réaction de l'hydrure de soufre et des alcalis. Mais encore est-il facile de prouver qu'il rentre dans la loi commune. En effet, si l'hydrure de soufre produit avec les dissolutions de potasse et de soude un grand dégagement de gaz hydrogène sulfuré, ce dégagement n'est point immédiat; il n'est que secondaire. Il se forme d'abord un sulfure hydrogéné, et c'est ce sulfure qui décompose ensuite l'hydrure en présence duquel il se trouve. Quand bien même l'alcali serait en excès, le dégagement de gaz aurait encore lieu; car le contact ne saurait être immédiat, en raison de l'insolubilité de l'hydrure de soufre dans l'eau; et par conséquent cet hydrure se diviserait tout au plus en petites masses qui seraient soumises à l'influence décomposante du sulfure alcalin.

L'on découvrira infailliblement d'autres corps qui viendront grossir le groupe que forment actuellement le bi-oxide d'hydrogène et le soufre hydrogéné. Il conviendra de rechercher si l'iode, le brôme, le chlore, le fluor, le sélenium, qui pour la plupart se rapprochent plus encore de l'oxigène que le soufre, ne seraient pas capa-

bles de former des composés de ce genre. Je m'occupe de ces recherches, et je serai très-empressé de les communiquer à l'Académie, si elles m'offrent quelques résultats nouveaux, dignes de fixer son attention.

Brômure *de silicium et Hydrobrômate d'hydrogène phosphoré*,

PAR M. SÉRULLAS.

L'existence connue d'un composé de chlore et de silicium a, sans aucun doute, fait supposer à tous les chimistes qu'on pouvait produire un composé semblable de brôme et de silicium; mais personne, que je sache, ne s'est occupé de l'obtenir. Cette combinaison pourtant méritait de fixer l'attention, quand on a vu les autres composés de brôme, quoiqu'analogues à ceux de chlore, être doués de propriétés particulières très-remarquables, et répandre un nouvel intérêt sur les faits importans que la science avait acquis par l'étude du chlore et de l'iode.

Je vais faire connaître le nouveau brômure. Sa préparation est très-facile. On y procède de la même manière que M. Oersted l'a fait pour le chlorure correspondant, c'est-à-dire en mêlant à l'acide silicique hydraté et desséché jusqu'à un certain point, du noir de fumée, du sucre pulvérisé et une quantité suffisante d'huile pour former une pâte homogène qu'on calcine dans un creuset couvert. La quantité de carbone que renferment les différentes substances du mélange, doit être équivalente au moins à la moitié du poids de l'acide silicique employé.

Le résidu charbonneux de la calcination est introduit

en très-petits fragmens dans un tube de porcelaine ; à l'une de ses extrémités on adapte une petite cornue contenant le brôme, et à l'autre une alonge qui se rend dans un ballon entouré de glace, et portant à sa tubulure un long tube terminé par une ouverture capillaire. Le tube de porcelaine étant incandescent, on volatilise peu à peu le brôme à l'aide de la chaleur.

Le brômure de silicium se produit et se condense, sous forme liquide, dans l'alonge et le récipient. L'opération étant terminée, on le redistille, comme cela est indiqué pour le chlorure, après l'avoir agité avec du mercure dans la cornue même où il doit être distillé, afin d'enlever l'excès assez grand de brôme, ce qui donne lieu à une élévation de température et à un magma plus ou moins épais paraissant à peine contenir du liquide, quoiqu'on en obtienne une assez grand quantité par la distillation.

Quand on retire le brômure de silicium du récipient, il s'exhale, au milieu des vapeurs épaisses qu'il répand, une odeur éthérée très-prononcée de brômure de carbone.

Le brômure de silicium distillé est incolore ; il répand à l'air, comme on pouvait le prévoir, d'épaisses vapeurs ; refroidi dans un mélange frigorifique, il se solidifie de 12 à 15°—0, participant, sous ce rapport, des propriétés du brôme ; agité avec un peu d'eau, il décompose ce liquide promptement en produisant beaucoup de chaleur.

Il entre en ébullition de 148 à 150° ; sa densité est plus grande que celle de l'acide sulfurique ; car il se précipite assez rapidement à travers ce liquide dans lequel il se décompose lentement ; et ce n'est qu'au bout de plusieurs jours qu'il est entièrement converti en acide

silicique et en brôme ; ce dernier étant le résultat de la réaction subséquente de l'acide sulfurique sur l'acide hybrobrômique.

Le potassium agit vivement sur le brômure de silicium à l'aide d'une faible élévation de température ; il en résulte une détonation qui brise fréquemment le tube où elle a lieu.

J'ai profité de cette circonstance pour comparer quelques unes des propriétés du brômure de silicium avec celles du chlorure, et j'ai constaté :

1° Que le point d'ébullition du chlorure de silicium qui n'avait pas été bien déterminé, est à 50° ; le brômure ne bout qu'à 150° ;

2° Que ce même chlorure, qui va au fond de l'eau, surnage l'acide sulfurique à la surface duquel il se décompose en acide silicique et en acide hydrochlorique ; le brômure est plus pesant que l'acide sulfurique ;

3° Que le potassium n'éprouve pas d'altération sensible dans le chlorure de silicium en ébullition, lorsqu'une légère chaleur suffit pour déterminer une action violente de ce métal sur le brômure ; ce qui doit dépendre de ce que le potassium entre en fusion avant l'ébullition du brômure, et qu'au contraire, le chlorure bout avant cette fusion qui ne s'effectue pas dans ce dernier ; en effet, si l'on fait tomber dans le brômure de silicium du potassium qui commence à se liquéfier, la détonation a lieu immédiatement ;

4° Que le chlorure de silicium peut être refroidi au-delà de 20°— o sans perdre sa liquidité ; on a vu que le brômure se solidifie de 12 à 15°.

Les détails que je viens de donner sur le brômure de

silicium, indépendamment des faits nouveaux qu'ils présentent, indiquent naturellement ce qu'il reste à faire pour compléter l'histoire des brômures de la même espèce que lui, et qui nous sont inconnus.

M. Darcet fils a signalé l'existence d'un brômure d'aluminium (Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux Arts*, t. 2, p. 407) ; on y indique ses propriétés comme à peu près semblables à celles du chlorure d'aluminium ; il est très-probable qu'elles en diffèrent, ne fut-ce que dans le degré d'ébullition, qui doit être bien plus élevé pour le brômure, à en juger par l'énorme différence qui existe, sous ce rapport, entre le chlorure et le brômure de silicium.

Je puis dire quelque chose du brômure de magnésium. Il s'obtient, comme le précédent, par un mélange intime de charbon et de carbonate de magnésie, etc., mais il est assez difficile de l'avoir parfaitement pur, parce qu'il n'est pas volatil, et qu'il n'entre en fusion qu'à la chaleur rouge. Alors, à mesure qu'il se forme, une partie est emportée par le gaz oxide de carbone dans l'alonge et le ballon qui en sont obscurcis, sous forme d'une poudre grisâtre, mélange de brômure de magnésium, de magnésie et de charbon ; une autre portion reste au bout du tube de porcelaine et dans la première partie de l'alonge qui y correspond, sous forme d'une masse fondue plus ou moins blanche, d'un aspect cristallin.

On pourrait probablement obtenir le brômure de magnésium par le procédé ingénieux à l'aide duquel M. Liebig prépare le chlorure de magnésium, c'est-à-dire en chauffant convenablement dans un creuset de platine un

mélange d'hydrobrômate de magnésie et d'hydrobrômate d'ammoniaque.

Le brômure de magnésium attire puissamment l'humidité de l'air; dans l'eau il y a développement de chaleur avec bruit.

Combinaison de l'acide hydrobrômique avec l'hydrogène phosphoré.

Dans l'examen que j'ai fait des propriétés du brômure de silicium, j'ai eu occasion d'observer que son contact avec l'hydrogène phosphoré donnait lieu à la formation d'une matière cristalline que j'ai d'abord cru être un composé de brômure de silicium et d'hydrogène phosphoré, analogue à celui formé de chlorure d'aluminium et d'hydrogène sulfuré, que nous a fait connaître M. Wohler dans son beau travail sur l'aluminium (*Annales de Physique et de Chimie*, t. 37, p. 71); mais j'ai vu que la silice qui se déposait, lorsqu'on le décomposait par l'eau, n'était qu'accidentellement mêlée aux cristaux opaques, et que ceux qui étaient transparens n'en contenaient pas.

Ainsi, si l'on fait passer du brômure de silicium sous une cloche placée sur le mercure contenant de l'hydrogène proto ou perphosphoré secs, il n'y a pas d'action; mais l'introduction d'un peu d'eau, en produisant de l'acide hydrobrômique, suffit pour qu'en quelques heures les parois supérieures de la cloche soient tapissées de cristaux en groupes assez volumineux, de forme cubique, les uns transparens, les autres opaques. Le volume du gaz hydrogène phosphoré a diminué. Ces cristaux

exposés à l'air, en attirent l'humidité; projetés dans l'eau, ils donnent lieu à une vive ébullition causée par le dégagement de l'hydrogène phosphoré, qu'on peut enflammer au moyen d'une bougie. Le liquide retient l'acide hydrobrômique.

Ce composé est tout-à-fait analogue à celui formé d'acide hydriodique et d'hydrogène phosphoré, découvert par M. Dulong, et étudié par M. Houton Labillardière. On peut donc l'obtenir de la même manière, en faisant arriver simultanément dans un tube les gaz acide hydrobrômique et hydrogène phosphoré.

Des essais ont été tentés inutilement pour combiner l'hydrogène phosphoré à tout autre acide, même à l'acide hydrochlorique dont l'analogie, jusque-là sans exception, avec l'acide hydriodique, semblait ne laisser aucun doute sur la possibilité d'obtenir cette combinaison. Sous ce rapport la nouvelle observation présentera un certain intérêt, puisqu'elle montre une différence, pour le chlore, relativement à l'hydrobrômate et à l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, et qu'elle rappelle une autre différence, pour le brôme, relativement à l'iodure et au chlorure d'azote. Les circonstances les plus favorables et variées ont été réunies sans succès pour produire le brômure d'azote et l'hydrochlorate d'hydrogène phosphoré, ce qui peut faire croire que ces deux combinaisons ne sont pas possibles.

Lorsqu'on fait passer quelques gouttes de brômure de silicium sous une cloche contenant de l'hydrogène perphosphoré, celui-ci perd aussitôt la propriété de s'enflammer spontanément à l'air.

Toutefois, lors même qu'on voudrait obtenir de l'hy-

drobrômate d'hydrogène protophosphoré en mettant en contact du gaz acide hydrobrômique et de l'hydrogène protophosphoré sous une cloche placée sur le mercure, on doit avoir attention, après la formation des cristaux, de faire échapper, par bulles, dans l'air, le gaz hydrogène protophosphoré restant; car si l'on soulève tout à coup la cloche, il y a inflammation, ce qui doit dépendre du développement de chaleur qui se produit au contact de l'air, la diminution de pression qui serait une cause suffisante n'ayant pas lieu dans ce cas. Les cristaux adhèrent fortement aux parois de la cloche ou du tube dans lesquels ils se sont formés; on les détache avec une tige métallique, et ils se conservent parfaitement dans un flacon bouché à l'émeri.

Préparation de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré.

Pour faire quelques expériences comparatives avec l'hydrobrômate et l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, j'ai dû préparer une certaine quantité de l'un et de l'autre. Le procédé le plus facile et le moins coûteux pour obtenir ce dernier (le premier ne peut être obtenu par le même moyen) consiste à opérer comme on le ferait pour se procurer de l'acide hydriodique par le phosphure d'iode, sauf les proportions. Ce n'est donc que mettre à profit l'observation depuis long-temps faite que ce corps se produit en plus ou moins grande quantité, selon les proportions relatives d'iode et de phosphore employées pour la préparation de l'acide hydriodique.

Ainsi, on introduit dans une petite cornue, par sa tubulure, quatre parties d'iode, une partie de phos-

phore divisé, le tout mêlé à du verre grossièrement pulvérisé. On humecte avec une quantité d'eau égale à peu près à la moitié, mais un peu plus, du poids du phosphore (par exemple 60 grammes d'iode, 15 grammes de phosphore, et 8 à 9 grammes d'eau). On adapte promptement le col de la cornue, au moyen d'un bouchon, à un tube assez large et un peu long qu'on tient froid en l'entourant d'un linge mouillé.

L'hydriodate d'hydrogène phosphoré se forme immédiatement; la voûte de la cornue en est entièrement tapissée. On chauffe modérément en dessous, et on approche un charbon incandescent des parois de la cornue où se sont fixés les cristaux, afin de les faire passer dans le tube.

Le gaz acide hydriodique en excès se dégage, et l'hydriodate d'hydrogène phosphoré se condense sous forme d'une incrustation cristalline très-dure, et adhérente aux parois du tube; on la détache facilement avec une tige métallique un peu tranchante. Pour avoir le produit parfaitement blanc, on le sublime une seconde fois avec les mêmes dispositions d'appareil.

L'extrémité du tube où cristallise l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, doit être armée d'un autre tube d'un petit diamètre, et courbé, qui plonge dans un peu d'eau pour retenir l'acide hydriodique excédant, afin de l'utiliser. Il faut veiller et sortir de temps en temps le tube de l'eau pour éviter l'absorption lorsqu'on peut la craindre.

Des quantités ci-dessus indiquées, on retire toujours de 12 à 15 grammes d'hydriodate d'hydrogène phosphoré, bien cristallisé et blanc.

Il est à remarquer que le petit excès d'eau qui peut se trouver dans le mélange d'iode et de phosphore (1) ne nuit pas d'une manière notable à l'opération ; il diminue un peu le produit d'hydriodate d'hydrogène phosphoré. Mais une fois que cette eau est saturée d'acide hydriodique, elle n'empêche pas la séparation de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré.

En effet, si l'on mêle à très-peu d'eau de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, il arrive bientôt que le liquide, qui n'est plus que de l'acide hydriodique concentré, cesse d'agir, alors on peut y ajouter une quantité quelconque d'hydriodate d'hydrogène phosphoré; elle y reste sans éprouver d'altération. En chauffant ce mélange avec ménagement dans une cornue adaptée à un tube récipient, terminé lui-même par un tube capillaire, disposition à employer chaque fois pour la sublimation de ce corps, l'hydriodate d'hydrogène phosphoré s'élève avec ébullition à travers le liquide, et cristallise sur les parois du tube. On conçoit que l'acide hydriodique, qui ne bout qu'à 128°, laisse échapper, sans le suivre, tout l'hydriodate d'hydrogène phosphoré volatilisable à une assez douce chaleur. C'est même un moyen de l'avoir très-blanc et bien cristallisé que de le sublimer ainsi avec quelques gouttes d'eau qui restent ensuite dans la cornue en acide très-concentré. Aussi, à la fin de chaque

(1) En employant pour les quantités indiquées 9 grammes d'eau, le gramme d'hydrogène qu'ils contiennent est plus que suffisant pour former et l'acide hydriodique et l'hydrogène phosphoré. D'après le calcul approximatif, il faut même un peu moins de 8 grammes d'eau.

opération, le col des cornues, en se refroidissant, est tapissé d'une grande quantité de cristaux cubiques assez gros, transparens, et imprégnés d'acide hydriodique, parce qu'en dernier lieu on force un peu la température pour retirer tout ce qu'il peut y avoir, mais la sublimation à une douce chaleur les débarrasse de cet acide.

Quoique l'hydriodate d'hydrogène phosphoré ait été étudié dans ses principales propriétés, je l'ai soumis à quelques expériences dont les résultats pouvaient être prévus sans doute, mais que toutefois je ne crois pas inutile de noter.

Le procédé pour l'obtenir est d'une exécution si facile, qu'on peut avoir dans ce produit une réserve, sous forme solide, de gaz hydrogène protophosphoré très-pur et très-propre à en faire l'examen, et d'acide hydriodique concentré. Il suffit, selon l'expérience qu'on peut avoir en vue, de le décomposer soit sous le mercure, soit sous l'eau. Dans le premier cas, après l'avoir réduit promptement en poudre, on en remplit exactement un petit tube qu'on ferme avec le doigt, et on le fait passer sous une cloche pleine de mercure, où l'on fait ensuite arriver quelques gouttes d'eau ; dans le second, on porte directement le tube plein sous une cloche pleine d'eau, et on retire le doigt.

La plus haute température ne décompose pas l'hydriodate d'hydrogène phosphoré ; j'en ai fait passer en vapeur dans un tube incandescent contenant du sous-borate de soude en fusion, celui-ci n'a pas éprouvé de changement sensible, et l'hydriodate est venu cristalliser sans altération dans un récipient refroidi placé à l'autre extrémité. Sa vapeur s'enflamme facilement par un

corps en ignition qu'on approche de l'orifice du tube où elle se produit.

En chauffant de l'alcool concentré avec de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, le gaz hydrogène phosphoré se dégage, et il reste de l'éther hydriodique que l'on précipite par une addition d'eau.

Si l'on projette, à la température ordinaire, sur de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré placé dans un tube, du nitrate d'argent pulvérisé ou de l'oxide de ce métal, il y a une vive action et développement d'une forte chaleur; avec le nitrate, formation d'iodure et de phosphate d'argent; avec l'oxide, production d'eau, d'iodure d'argent et dégagement d'hydrogène phosphoré qui s'enflamme.

Les acides nitrique, chlorique, brômique et iodique, ainsi que les chlorates, brômates et iodates de potasse, agissent vivement dès qu'ils sont en contact avec l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, même à la température ordinaire; il y a une vive inflammation. Le nitrate de potasse n'agit que lentement à l'aide de la chaleur; il en est de même de l'acide oxichlorique et de l'oxichlorate de potasse.

Le cyanure de mercure mêlé par trituration à de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, et chauffé dans un tube, donne lieu à de l'iodure rouge de mercure, de l'acide hydrocyanique se dégage avec l'hydrogène phosphoré, sans combinaison. Même action avec le cyanure de potassium; production d'iodure de potassium, d'acide hydrocyanique, et l'hydrogène phosphoré est mis en liberté.

Avec les chlorures de mercure, formation d'iodures

de mercure, d'acide hydrochlorique, et l'hydrogène phosphoré se dégage.

Avec les brômures de mercure exactement mêlés et chauffés, formation d'iodures de mercure et d'hydrobrômate d'hydrogène phosphoré, lequel se trouve mêlé d'une assez grande quantité d'hydriodate d'hydrogène phosphoré qui s'est volatilisé sans décomposition. Il se dégage en même temps de l'acide hydrobrômique et de l'hydrogène perphosphoré qui s'enflamme à l'air après avoir traversé l'eau sous laquelle plonge le tube.

L'acide sulfurique concentré est décomposé subitement par l'hydriodate d'hydrogène phosphoré. Dégagement bien distinct d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux en même temps. Par une réaction subséquente et assez prompte, les deux gaz se décomposent mutuellement en donnant lieu à un dépôt formé d'iode, de soufre et de phosphore, soluble en majeure partie dans l'eau. La liqueur renferme donc l'excès d'acide sulfurique, un acide du phosphore, de l'acide hydriodique qui, lorsqu'on concentre la liqueur, est décomposé par l'acide sulfurique qui met l'iode en liberté.

Le sulfate neutre d'hydrogène carboné est également décomposé par l'hydriodate d'hydrogène phosphoré, assez promptement à l'aide de la chaleur et au bout d'un jour ou deux à la température ordinaire, selon qu'on agite plus ou moins souvent le tube qui contient le mélange. Il en résulte, dans les deux cas, si l'hydriodate d'hydrogène phosphoré est en excès, une décomposition complète de l'acide sulfurique en hydrogène sulfuré, acide phosphoreux et de l'éther hydriodique qu'on sépare par une addition d'eau.

Dans cette expérience, la décomposition d'abord lente de l'hydriodate d'hydrogène phosphoré devient plus active à mesure que l'acide sulfurique est lui-même décomposé, parce que son eau constitutive est mise en liberté et exerce son action naturelle sur l'hydriodate d'hydrogène phosphoré.

L'éther hydriodique qui se forme dans cette circonstance tient en dissolution l'huile douce qui se sépare en chauffant long-temps cet éther dans une dissolution concentrée de potasse caustique; celle-ci ne retient que l'iode. Je ne pense pas que ce composé puisse être un iodure d'hydrogène carboné particulier?

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène protophosphoré à travers l'acide sulfurique concentré, il y a absorption assez grande de ce gaz; mais tout-à-coup, et en peu de temps, une vive réaction a lieu, l'acide, de transparent qu'il était pendant l'absorption, se trouble, une odeur très-forte d'hydrogène sulfuré mêlée de celle d'acide sulfureux se manifeste; du soufre et du phosphore se déposent. Je reproduis cette expérience qui a déjà été faite, parce qu'on n'a pas signalé la production abondante d'hydrogène sulfuré à laquelle elle donne lieu.

L'acide acétique cristallisable chauffé avec l'hydriodate d'hydrogène phosphoré ne l'altère pas sensiblement; l'hydriodate d'hydrogène phosphoré se volatilise.

Lettre *de* **M. D. Blanquet** *à* **M. Pelouze**, *répétiteur de chimie à l'Ecole polytechnique, sur la Fabrication du Sucre de Betterave.*

Monsieur,

J'ai lu avec beaucoup d'intérêt votre Mémoire sur la betterave, que vous avez eu la bonté de me confier avant sa publication.

Les expériences chimiques auxquelles vous avez soumis cette racine intéressent au plus haut degré les fabricans de sucre indigène, qui ont surtout besoin du secours de la science pour les guider dans les recherches propres à éclaircir les mystérieuses anomalies qu'ils rencontrent, et pour donner à leurs travaux une régularité que les caprices de la fabrication semblent refuser aux efforts les plus persévérans.

Les travaux chimiques auxquels vous vous êtes livré vous ont démontré que la betterave non altérée contient ordinairement environ 10 p. % de sucre, c'est-à-dire le double à peu près de ce que l'on obtient en manufacture, par les meilleurs procédés connus. Vous confirmez en ce point les résultats d'expériences faites par plusieurs chimistes habiles; et vous annoncez de plus que la betterave non altérée ne contient pas de sucre incristallisable. Cette dernière assertion est nouvelle, du moins à ma connaissance, et elle permet d'assigner des limites plus étendues aux perfectionnemens dont notre industrie est susceptible.

Toutefois vos expériences vous ont mis à même de

signaler un fait remarquable, c'est que les densités des jus de betteraves ne sont pas toujours en rapport avec les quantités de sucre qu'elles contiennent, non pas seulement pour des racines provenant de champs différens, mais pour des betteraves d'un même champ, cueillies les unes à côté des autres et le même jour. C'est déjà, ce me semble, une cause qui peut aider à rendre compte des différences de résultats que l'on obtient, non pas d'un jour à l'autre, non pas d'une espèce de betterave à une autre, mais à une heure d'intervalle en traitant par des procédés réguliers des betteraves supposées les mêmes, parce que la végétation s'en est accomplie sous des conditions considérées comme identiques.

Vous signalez un autre fait important, d'accord sur ce point avec M. Dubrunfaut, c'est que la richesse saccharine de betteraves récoltées dans des champs fortement fumés n'est pas moindre que celle de betteraves qui auraient crû dans des terres où les engrais auraient été plus épargnés. La conséquence naturelle de ce fait semblerait être qu'il y a avantage évident à ne pas redouter les engrais, puisque avec leur secours on obtient une beaucoup plus grande quantité de betteraves et que leur richesse saccharine est aussi grande ou à peu près. Cette conséquence serait inévitable si la betterave était destinée à être travaillée toujours peu de temps après la récolte, ou si les moyens de conservation connus permettaient d'empêcher l'altération qu'elle subit dans les magasins ou dans les silos. Mais dans l'état actuel de nos connaissances, il est nécessaire d'examiner si la betterave provenant de champs très-riches en engrais n'est pas susceptible de subir une altération plus prompte et plus

considérable que celle qui provient des terres moins fumées. Je suis très-disposé à penser, d'après une assez longue pratique, que les betteraves récoltées dans la première de ces conditions se conservent beaucoup plus difficilement, et que l'extraction du sucre qu'elles contiennent présente beaucoup plus de difficultés, alors surtout que les engrais ont été appliqués immédiatement à la récolte de betteraves.

Voici une expérience faite cette année dans notre culture, et qui me fortifie dans cette opinion.

Nous avons repiqué des betteraves, d'après la méthode indiquée par M. Mathieu de Dombasles, dans un terrain de 12 ares environ, qui avait servi depuis deux ans à recevoir des dépôts du fumier de cavalerie. Nous avons obtenu un grand produit de betteraves; mais le jus ne marquait que 5° à l'aréomètre de Baumé, et après la défécation le jus sortant de la chaudière ne marquait guère que 0.

Le jus a été filtré, vaporisé, clarifié séparément, en suivant précisément les mêmes moyens que nous employons ordinairement; mais nous n'avons obtenu que les deux tiers environ de la quantité ordinaire de sirop à 27°, et ce sirop porté dans la chaudière de cuite a refusé obstinément d'arriver à la preuve. Vers 36 degrés de l'aréomètre, le bouillon s'est tout-à-fait affaissé, comme si l'on eût fermé le robinet d'introduction de vapeur. La vaporisation a cessé tout-à-fait, et nous avons été forcés, pour en finir, de clarifier le sirop de nouveau. Après l'application de ce moyen, toujours employé par nous lorsque cet étrange phénomène se présente, la cuite a réussi comme d'habitude.

Mais qu'arriverait-il si de pareilles betteraves, au lieu d'être travaillées immédiatement, devaient être conservées dans les silos? Probablement elles donneraient bien peu de sucre cristallisé.

Votre Mémoire signale un autre fait qui n'est pas moins important, et qui se trouve en opposition avec d'autres publications sur cet objet; je veux parler de la présence de la chaux dans le jus de betteraves.

La chaux est le seul agent connu au moyen duquel on agisse convenablement en manufacture pour opérer la défécation du jus de betteraves (je ne parle pas de l'acide sulfurique qui, dans mon opinion, doit être rejeté de la fabrication du sucre, du moins pour le procédé à la cuite), et si cette chaux se retrouve dans le jus en contact avec le sucre, qu'elle transforme probablement en partie en sucre incristallisable, il faut nécessairement reconnaître qu'une des conditions inévitables des moyens de fabrication actuelle est de sacrifier une partie du sucre de la betterave pour obtenir l'autre partie.

Voici du reste comment se partagent effectivement les 10 p. °/₀ de sucre que vous avez trouvés généralement dans la betterave saine et bien conservée :

5 p. °/₀ de sucre cristallisable, 2 ½ p. °/₀ de mélasse environ, 2 ½ p. °/₀ laissés dans la pulpe, ensemble 10 pour °/₀.

La pratique confirme donc l'exactitude de vos expériences.

Quant à votre opinion sur la présence de la chaux dans le jus de betterave, que vous y avez trouvée dans la proportion de 1 gramme à 1gr,5 par litre, nous la croyons parfaitement exacte. Nous avons essayé nous-

mêmes d'en constater la présence avec M. Baudrimont, habile chimiste, qui veut bien consacrer quelques-uns de ses loisirs à notre industrie. Voici ce qui nous est arrivé. Nous avons obtenu un précipité très-abondant au moyen de l'oxalate d'ammoniaque versé dans une petite portion de jus de betteraves, immédiatement après la défécation. Le même réactif, versé dans le même jus après filtration sur une couche de noir animal en grains, nous a encore indiqué la présence de la chaux; le même réactif employé sur du jus vaporisé jusqu'à 15° de l'aréomètre de Baumé nous a donné la même indication avant et après une filtration nouvelle sur une nouvelle couche de noir animal en grains; le même phénomène s'est représenté sur le sirop à 26° avant et après une clarification au noir fin, mais le précipité se montrait toujours de moins en moins considérable; enfin, après une dernière filtration, avant que de soumettre le sirop à la cuite, l'oxalate d'ammoniaque n'a plus donné de précipité appréciable. D'où nous avons conclu qu'aucune de nos opérations de filtration ou de clarification n'était surabondante, et qu'avec leur secours nous soumettions à la cuite du sirop débarrassé de chaux, tout en conservant l'inconvénient résultant de la présence de cet agent dans le cours de la vaporisation.

Voici en peu de mots nos moyens de fabrication avec leurs inconvéniens, et les améliorations vers lesquelles nous croyons devoir diriger notre attention et nos efforts.

Nous râpons la betterave, nous soumettons la pulpe à l'action énergique d'une presse hydraulique, et nous obtenons 68 à 72 p. °/₀ de jus. Il y a là une grande amélioration à attendre, puisque 100 grammes de pulpe for-

tement exprimée, lavée à plusieurs reprises et desséchée au bain-marie, se réduisent à $2^{gr},5$.

Nous déféquons au moyen de la chaux. Lorsque les betteraves sont parfaitement saines et que la proportion de cet agent est convenable, la défécation s'opère bien; le jus parfaitement décoloré et limpide se sépare facilement des dépôts et écumes, le noir animal en grains et en poudre exerce sur le sirop une action décolorante très-prononcée, la vaporisation et la cuite s'opèrent bien, le clairçage se pratique avec facilité et nous obtenons définitivement, en remplissant avec exactitude toutes les conditions de détail indispensables dans les opérations, 5 p. % environ de beau et bon sucre et $2\frac{1}{2}$ p. % de mélasse. Mais si la betterave est plus ou moins altérée, si elle a accompli sa végétation dans un terrain fumé avec une proportion exagérée d'engrais, alors les conditions que je viens d'énumérer et qui sont toutes nécessaires au succès, ne se présentent plus que d'une manière tellement capricieuse, tellement variable, que la fabrication devient un mystère. Une mauvaise défécation ne laisse plus de certitude sur la bonne marche d'aucune des opérations suivantes, et, chose remarquable, l'action décolorante du noir animal est presque nulle. Les conditions capitales d'une bonne fabrication sont donc la conservation des racines et la réussite de la défécation, et malheureusement ces conditions sont des problèmes encore à résoudre.

Voilà, Monsieur, ce que la fabrication du sucre indigène, et son état d'incertitude et de mobilité, nous fait désirer vivement que la science et l'observation viennent éclairer et diriger nos efforts pour concourir à assurer à

la France tous les bienfaits qu'elle peut attendre d'une industrie essentiellement agricole et précieuse sous tant de rapports.

Recevez, Monsieur, etc.

Bulletin *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du 18 *juillet* 1831.

M. Bennati demande à reprendre le Mémoire qu'il a présenté pour le concours de médecine.

M. Dutrochet sollicite des commissaires pour répéter les expériences qu'il a communiquées à la séance dernière.

M. Lamarre-Picquot demande à lire un ensemble de faits qu'il a recueillis sur le choléra-morbus. La parole lui sera accordée à l'une des séances prochaines.

M. Lassis adresse des Observations contre l'opinion de la contagion du choléra-morbus et contre les méthodes de traitement que l'on emploie à l'égard de cette maladie.

M. Leymerie présente aussi des Observations contre les cordons sanitaires établis pour le choléra-morbus, qu'il propose d'appeler peste glaciale, en opposition à la peste d'Egypte, qu'il nomme peste brûlante.

M. Thilorier annonce que son système de compression de l'air vient d'être appliqué à une machine de guerre par M. Perrault.

On reçoit un Mémoire de M. Alberto Gatti sur la manière de polir les pierres pour en faire des miroirs de télescope.

M. Couverchel demande à être porté comme candidat pour la place vacante dans la section d'agriculture. Sa lettre est renvoyée à la section.

M. Magendie communique une Lettre de M. Scipion Pinel, écrite de Varsovie, sur le choléra-morbus.

M. H. de Cassini fait un Rapport sur le Mémoire de

M. Barbe, relatif à l'impulsion qui provoque la saillie des germes végétaux adventifs.

M. Beudant rend un compte verbal très-favorable de l'ouvrage de M. Adolphe Brongniart, sur les végétaux fossiles.

M. Savart lit une Note sur la limite de la perception de sons graves.

M. de Humboldt lit des Considérations sur le climat de l'Asie et sur les températures du sol dans ses rapports avec la conservation des parties molles des animaux antédiluviens.

M. Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire sur l'emploi erroné de l'os intermaxillaire pour en déduire les conditions indicatives du caractère des dents incisives.

M. Auguste de Saint-Hilaire lit un Mémoire intitulé : *Tableau de la végétation primitive dans la province de Minaes Geraes.*

Séance du 25 *juillet* 1831.

Une boîte cachetée, remise par M. Person, contenant un Mémoire et des produits relatifs à une découverte que l'auteur croit avoir faite, sera, conformément à la demande de l'auteur, déposée au secrétariat.

Les commissaires chargés d'examiner la carte présentée à l'Académie par M. Capelin, annoncent qu'ils n'ont pas de rapport à faire sur la manière dont le relief du terrain est exprimé sur cette carte, et dont l'effet pittoresque paraît d'ailleurs fort satisfaisant; ce procédé ne reposant sur aucun procédé scientifique, est entièrement dans les attributions de la Commission nommée à cet effet par l'Académie des Beaux-Arts.

MM. Desfontaines et Henri de Cassini font un Rapport très-favorable sur le Mémoire de M. Adolphe Brongniart, intitulé : *Observations sur la structure et le mode d'accroissement des tiges dans quelques familles de plantes dicotylédones.*

M. Barthélemy Panizza remercie l'Académie de la marque d'estime qu'elle lui a donnée en lui décernant une médaille.

M. Londe, l'un des médecins envoyés à Varsovie,

donne des détails sur le choléra-morbus. Sa Lettre est renvoyée à la Commission.

M. Grouvelle adresse une Notice sur la chaudière au bain marie montée dans l'établissement de la Compagnie hollandaise des bouillons à domicile. Ce Mémoire est renvoyé à la Commission de la gélatine.

M. le ministre des Travaux publics adresse 65 billets d'entrée pour la cérémonie qui aura lieu au Panthéon, mercredi prochain 27 juillet.

On reçoit un Mémoire sur la circulation nerveuse et autres conditions matérielles de la vie dans les animaux, par M. Richard Devaux.

Un instrument d'arpentage nommé géodésimètre est présenté par M. Deriqnehem.

L'Académie renvoie à la section d'agriculture une Lettre de M. Poiteau, où il exprime le désir de succéder à M. Ivart, et fait connaître ses titres à cette élection.

M. Dutrochet lit un Mémoire sur la cause physique de l'endosmose.

M. Auguste de Saint-Hilaire continue et termine la lecture de son Mémoire sur la végétation dans la province de Minas Geraes.

L'Académie, sur la proposition de la section de botanique, va au scrutin pour savoir s'il y a lieu à nommer à la place vacante dans cette section. L'affirmative est décidée à l'unanimité.

M. Duméril fait un Rapport sur le Traité complet de l'Anatomie de l'homme par MM. Bourgery et Jacob.

M. Costaz lit un Mémoire sur la construction des tables statistiques.

M. Giroux de Buzareingue lit un Mémoire sur la génération des plantes.

L'Académie arrête : 1° que la présentation de candidats pour remplir la place vacante par le décès de M. Coquebert de Montbret se fera dans la séance prochaine ;

2°. Que la section de botanique présentera aussi une liste de candidats pour remplir la place vacante, dans cette section, par le décès de M. Aubert Dupetit-Thouars.



Séance du 4 août 1831.

On reçoit une Lettre de M. Azaïs dans laquelle cet écrivain cherche à expliquer les phénomènes de l'endosmose par sa loi universelle.

M. Tollard aîné demande à être porté sur la liste des candidats à la place vacante dans la section d'économie rurale.

M. Voisot, de Châtillon-sur-Seine, adresse un Mémoire sur les explosions des chaudières à vapeur.

M. Girou demande que l'on nomme un commissaire en remplacement de M. Fourrier pour l'examen de son Mémoire sur les mariages, les naissances et les sexes en France.

M. Gannal prie l'Académie de faire examiner l'emploi de la charpie vierge qui vient d'être adoptée dans les hôpitaux militaires comme exempte d'une foule d'inconvéniens auxquels est sujette la charpie faite avec du linge qui a déjà servi.

MM. Labillardière et Auguste de St.-Hilaire font un Rapport sur un Mémoire de M. Alfred Moquin concernant la famille des Chénopodées.

M. Henri de Cassini fait un Rapport favorable sur le Mémoire de M. Adolphe Brongniart relatif au mode de fécondation des Orchidées et des Cistinées.

M. Mirbel rend ensuite un compte avantageux du Mémoire de M. Adrien de Jussieu, relatif aux Malpighiacées.

M. Adolphe Brongniart lit un Mémoire sur les végétaux fossiles.

L'Académie se forme en comité secret. La section de botanique présente pour la place vacante dans son sein par le décès de M. Dupetit-Thouars, MM. de Jussieu, Brongniart, Richard et Cambessèdes.

La Commission nommée à cet effet présente pour la place d'académicien libre vacante par le décès de M. Coquebert Montbret, et sur la même ligne, MM. Bory St.-Vincent, Costas, Lamandé, Mongez et Seguier. Elle fait observer que les noms sont rangés simplement d'après l'ordre alphabétique. Chacune de ces présentations

est accompagnée d'une énumération raisonnée des travaux et des ouvrages de ces divers candidats. Le mérite de ces travaux est discuté.

Les élections auront lieu à la séance prochaine.

Séance du 8 août.

Un paquet cacheté, sur l'emploi de remèdes appliqués par frictions à la plante des pieds, par M. Foureau de Beauregard, sera déposé au secrétariat, conformément au vœu de l'auteur.

M. Civiale rend compte de la destruction, au moyen de son appareil, d'un calcul vésical qui avait au moins six pouces de circonférence, et dont l'extraction n'a été suivie d'aucun accident grave. La personne à qui cette pierre a été ôtée est présente à la séance.

On reçoit un Mémoire sur les moyens d'obtenir le principe fébrifuge du houx par M. Deschamps; une Note de M. Wagon, sur un remède contre la maladie vénérienne; et un Mémoire intitulé : *Remarques sur quelques points importans de la géométrie*, par M. Walsh.

On reçoit un Mémoire de M. Couerbe, sur les produits qui naissent de la combustion et sur la formation des nitrates naturels.

M. Cagniard Latour communique une expérience dont il résulte que les vibrations d'un instrument appelé sirène se font entendre avec plus d'intensité lorsque l'auditeur est plongé dans l'eau.

M. Magendie fait un Rapport favorable sur l'emploi du houx contre les fièvres intermittentes, proposé par M. le docteur Emmanuel Rousseau.

A propos de nouvelles lectures sur le choléra morbus, l'Académie arrête que les pièces relatives aux maladies contagieuses seront renvoyées directement à la Commission chargée de ce sujet, laquelle est invitée à s'en occuper immédiatement et à faire son rapport le plus tôt possible.

L'Académie va au scrutin pour l'élection à la place vacante dans la section de botanique. Sur 48 votans, M. Adrien de Jussieu obtient 25 suffrages, M. Adolphe

Brongniart 23. M. de Jussieu est déclaré élu, et ce choix sera présenté à l'approbation du Roi.

Un second scrutin a pour objet l'élection d'un associé libre. Sur 51 votans, M. Costas a obtenu 26 voix, MM. Séguier et Lamandé chacun 8, M. Bory Saint-Vincent 7, M. Mongez 2. M. Costas est déclaré élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Roi.

M. Auguste de St.-Hilaire rend compte d'un Mémoire de M. Virey, intitulé : *Flore nocturne*.

M. Becquerel fait un Rapport sur le Mémoire de M. Lechevalier, relatif au mouvement des fluides.

M. Dutrochet lit un Mémoire sur les causes qui opèrent la décoloration des feuilles des végétaux.

Sur *la Composition de la Salicine.*

Par MM. Pelouze et J. Gay-Lussac.

Nous avons publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* l'analyse de la salicine, dont la composition paraissait être identique avec celle de l'éther acétique. Pour vérifier un fait aussi remarquable, nous avons repris l'analyse de ce corps. Elle a été faite avec l'appareil et sous les yeux de M. Liebig. Nous avons reconnu une erreur dans la quantité d'hydrogène que nous avons précédemment trouvée ; elle vient sans doute de ce qu'on s'est servi d'une très-petite quantité de matière.

En opérant sur 0,500 gr., nous avons eu les nombres suivans qui s'accordent parfaitement avec ceux de la même analyse qu'avait faite M. Liebig :

55,49 carbone,
6,38 hydrogène,
38,13 oxigène.

Ces nombres correspondent à la composition théorique de :

4 at. carbone,
5 at. hydrogène,
2 at. oxigène.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	754,15	+21,2	78	752,00	+24,5	60	549,84	+26,5	54	747,90	+18,5	80	+26,5	+13,7	Nuageux.	E.
2	752,00	+13,5	74	752,60	+15,3	65	752,12	+14,3	65	753,25	+11,8	86	+15,3	+11,3	Couvert.	N. O.
3	753,05	+15,0	68	752,48	+17,2	58	751,58	+16,7	50	752,95	+12,7	63	+17,2	+ 9,0	Nuageux.	N. O.
4	753,94	+16,8	70	753,82	+19,3	60	753,78	+20,0	60	755,00	+15,5	85	+20,0	+10,0	Pluie.	O.
5	756,26	+21,2	70	756,10	+24,0	61	755,88	+23,7	60	756,30	+17,8	70	+24,0	+13,5	Très-nuageux.	S.
6	756,18	+20,5	70	755,46	+24,8	56	754,80	+25,3	50	755,60	+16,5	86	+25,3	+14,5	Nuageux.	S.
7	755,57	+18,7	80	755,18	+20,5	66	754,30	+20,0	52	753,57	+13,7	70	+20,5	+13,7	Nuageux.	S. O.
8	753,94	+16,3	70	753,56	+18,3	60	752,60	+18,5	52	751,96	+13,8	80	+18,8	+ 9,8	Nuageux.	S. O.
9	749,92	+17,2	62	749,08	+19,2	60	748,40	+16,0	60	749,05	+11,7	85	+19,2	+10,7	Très-nuageux.	S. O.
10	750,90	+14,5	80	751,22	+16,3	71	752,26	+13,8	78	754,20	+11,3	88	+16,3	+11,0	Pluie.	O.
11	756,83	+15,5	76	756,90	+17,5	64	757,20	+17,7	62	758,95	+12,5	78	+17,7	+10,0	Couvert.	O.
12	760,96	+16,8	75	761,00	+17,5	70	760,82	+16,3	76	761,03	+15,0	80	+17,5	+12,0	Couvert.	N. O.
13	760,16	+16,0	78	759,88	+18,4	55	759,08	+18,7	50	759,04	+13,0	55	+18,7	+12,5	Nuageux.	N. N. O.
14	758,10	+12,8	64	757,78	+15,5	50	757,42	+15,5	45	758,52	+11,3	58	+15,5	+ 8,8	Nuageux.	N. E.
15	759,67	+13,0	64	759,60	+15,1	49	758,88	+16,2	48	759,50	+11,2	70	+16,2	+ 9,2	Nuageux.	N. E.
16	761,70	+14,3	78	761,72	+18,1	60	761,55	+17,5	62	762,60	+13,6	72	+18,5	+ 8,3	Couvert.	O. N. O.
17	763,10	+15,0	70	762,72	+17,5	60	761,88	+17,0	58	761,55	+13,2	82	+17,5	+ 9,0	Couvert.	N.
18	759,88	+16,3	74	759,35	+19,0	60	758,00	+20,0	52	757,40	+13,0	76	+20,0	+11,8	Très-nuageux.	E.
19	756,60	+15,0	65	755,63	+18,5	46	754,42	+19,5	42	753,60	+14,5	68	+19,5	+ 8,0	Nuageux.	S. E.
20	754,90	+15,0	75	755,03	+17,5	60	755,26	+18,0	50	755,30	+11,8	70	+18,0	+11,8	Très-nuageux.	O.
21	756,13	+13,7	74	755,53	+18,2	61	754,66	+19,2	62	754,45	+15,2	70	+19,2	+ 8,5	Couvert, brouillard.	S. E.
22	754,00	+14,5	80	754,00	+19,0	70	753,72	+20,8	65	755,56	+14,5	86	+20,8	+12,5	Nuageux.	N. O.
23	760,20	+15,5	75	760,80	+18,4	53	761,06	+18,7	50	763,60	+11,7	70	+18,7	+11,7	Nuageux.	N.
24	764,98	+15,6	70	764,16	+18,5	62	762,80	+19,0	50	762,00	+15,0	62	+19,0	+ 7,5	Beau.	S.
25	760,05	+16,2	70	758,96	+20,0	62	757,70	+20,7	56	757,68	+14,5	75	+20,7	+ 9,0	Beau.	S. E.
26	757,64	+16,3	75	756,73	+20,8	58	755,63	+21,8	52	755,50	+15,5	65	+21,8	+11,4	Beau.	O.
27	754,37	+16,2	75	753,46	+20,5	65	752,35	+22,0	50	752,22	+17,5	70	+22,0	+11,0	Nuageux.	N. O.
28	751,33	+17,8	70	751,74	+21,5	62	750,00	+21,9	53	749,86	+16,3	72	+21,9	+11,3	Nuageux.	S. O.
29	748,06	+18,0	68	747,70	+22,2	60	747,50	+22,7	56	748,40	+17,0	70	+23,6	+13,2	Nuageux.	E
30	745,94	+17,8	76	743,75	+22,5	62	741,68	+23,5	58	740,52	+19,0	70	+23,5	+14,1	Très-nuageux.	S. E.
1	753,59	+17,5	72	753,15	+19,9	62	752,66	+19,5	58	752,98	+14,3	79	+20,3	+11,7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	759,19	+15,0	72	758,96	+17,5	57	758,45	+17,6	54	758,7	+12,9	71	+17,9	+10,1	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 4,765
3	755,27	+16,2	73	754,68	+20,2	61	753,71	+21,0	55	753,98	+15,6	72	+21,1	+11,6	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 4,530
	756,02	+16,2	73	755,60	+19,2	60	754,94	+19,4	56	755,25	+14,3	74	+19,8	+11,0	Moyennes du mois,	+15,4.

Recherches *sur quelques Combinaisons du Chlore*,

Par M. E. Soubeiran.

(Communiqué par l'auteur.)

Des nombreuses combinaisons entre le chlore et l'oxigène que la théorie chimique fait prévoir, les suivantes sont seules connues :

Protoxide de chlore.	2 vol. chlore	+ 1 vol. oxigène.
Deutoxide de chlore.	1 vol.	+ 2 vol.
Acide chlorique....	2 vol.	+ 5 vol.
Acide oxichlorique..	2 vol.	+ 7 vol.

Quelques chimistes admettent hypothétiquement, dans les composés désignés sous le nom de chlorures d'oxides, une autre combinaison (acide chloreux) formée de 2 vol. de chlore et de 3 vol. d'oxigène. Stadion a cru la trouver dans le gaz que forme le chlorate de potasse fondu, traité par l'acide sulfurique concentré.

Les expériences de Davy et de M. Gay-Lussac sur le deutoxide de chlore et l'acide chlorique ne laissent aucune incertitude aux chimistes sur leur composition ; Stadion a porté à sept atomes l'oxigène de l'acide oxichlorique, et ce résultat, qui n'était admis qu'avec réserve par les chimistes, a été confirmé tout récemment par les expériences remarquables de M. Sérullas sur les acides chlorique et oxichlorique et leurs combinaisons.

Le protoxide de chlore et l'acide chloreux seront l'objet principal du travail que je présente à l'Académie ; les considérations théoriques et la pratique des labora-

toires n'ayant encore rien appris aux chimistes sur les moyens de se procurer les autres combinaisons du chlore et de l'oxigène qui manquent dans la série théorique.

Protoxide de chlore.

En faisant agir l'acide hydrochlorique sur le chlorate de potasse, H. Davy obtint un gaz qu'il considéra comme un composé jusqu'alors inconnu de chlore et d'oxigène auquel il donna le nom d'euchlorine. Les chimistes méthodiques l'ont appelé depuis protoxide de chlore. Davy examina ses propriétés et s'occupa de déterminer sa composition. Pour y parvenir, il fit détoner ce gaz dans une petite cloche courbe ; il absorba le chlore par l'eau, et s'assura de la pureté de l'oxigène restant. Davy conclut de ses expériences que le protoxide de chlore est formé de 4 vol. de chlore et de 2 vol. d'oxigène. Il admit qu'au moment de la combinaison les gaz subissent une contraction d'un sixième ; de telle sorte que les six volumes des élémens primitifs ne forment plus que cinq volumes après la combinaison. Cette circonstance laissait des doutes sur l'existence même de l'euchlorine, et Davy lui-même hésita à considérer le nouveau gaz comme un oxide particulier. M. Thenard, tout en lui réservant une place dans son Traité de Chimie, rappela les circonstances qui pouvaient le faire considérer comme un mélange de chlore et de deutoxide ; cependant M. Gay-Lussac confirma le mode de composition annoncé par Davy, sans toutefois s'occuper de déterminer les modifications que la combinaison pouvait apporter dans le volume du gaz. M. Berzelius a admis également ce pre-

mier degré d'oxidation du chlore et il a émis l'opinion que la contraction est réellement du tiers du volume des composans, supposant que lors de l'analyse de Davy une partie du gaz s'était déjà décomposée avant l'expérience.

L'un de nos jeunes chimistes, dont l'opinion fait déjà autorité dans la science, a cependant cru devoir considérer l'euchlorine comme un mélange de chlore et de deutoxide; mais M. Dumas s'est appuyé surtout de la singularité de la contraction, et de la ressemblance que l'on observe entre les dissolutions aqueuses des deux gaz, c'est-à-dire des mêmes circonstances qui avaient laissé le doute dans l'esprit de Davy, et malgré lesquelles cet habile observateur avait admis l'existence du protoxide de chlore.

L'expérience pouvait seule décider entre ces diverses opinions : ce sont les résultats de mes recherches sur ce sujet que je vais consigner dans ce chapitre.

On réussit très-bien à préparer le protoxide de chlore en se servant d'une pâte molle faite avec le chlorate de potasse pulvérisé, et l'acide hydrochlorique fumant étendu de son volume d'eau. On chauffe doucement le fond du vase en garantissant ses parties plus élevées de l'action du feu, afin d'éviter les explosions. Une petite plaque en tôle qui reçoit le fond du matras remplit toutes les conditions nécessaires.

Le protoxide de chlore, au sortir du petit matras où il se formait, était conduit à travers un double siphon dont chaque partie contenait une double colonne de mercure; c'était afin de séparer le chlore simplement mélangé. Le gaz obtenu paraissait encore très-chargé de

chlore, car il recouvrait les cloches d'un enduit épais d'apparence métallique; mais cet effet continuait à se produire, même après que le gaz avait été agité à plusieurs reprises avec du mercure. Je crus m'apercevoir qu'il était le résultat, non de la présence du chlore libre, mais de l'action même que le protoxide exerce sur le mercure à la température ordinaire; cette action a échappé à H. Davy, sans doute parce que le protoxide de chlore peut être conservé assez long-temps sur le mercure à la faveur de la croûte superficielle qui recouvre bientôt le métal, et le préserve d'une altération plus profonde. Si on transvase le protoxide de chlore dans de nouvelles cloches, on les voit à leur tour se couvrir d'un enduit métallique qui est un obstacle insurmontable aux recherches faites avec ce gaz sur le mercure. On peut rendre cette absorption manifeste par l'expérience suivante. On fait arriver le protoxide de chlore dans un petit flacon renversé, plein de mercure, en ayant le soin de ne pas chasser tout le métal. On bouche exactement le flacon et on l'agite en le tenant plongé dans un bassin d'eau. Celle-ci doit être très-froide et l'agitation doit être faite à des temps assez éloignés; faute de ces précautions, l'oxide détone, le chlore seul est absorbé et l'on a un résidu d'oxigène. En opérant avec le soin convenable, tout l'oxide de chlore disparaît et le flacon ouvert sur la cuve se remplit en entier de mercure. J'ai confirmé ce résultat par une autre expérience. J'ai traité par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique la crasse que le gaz produit sur le mercure. La liqueur filtrée était sans action sur le nitrate acide d'argent; mais les réactifs y accusaient la présence du mercure.

J'ai analysé le protoxide de chlore par un procédé différent de celui de H. Davy et de M. Gay-Lussac : je faisais pénétrer au fond d'un petit flacon un tube qui amenait l'oxide de chlore. Quand le flacon en était rempli, je retirais doucement le tube, et je bouchais exactement le flacon que j'exposais avec précaution à la flamme d'une lampe à esprit de vin ; la décomposition était annoncée par un éclat vif de lumière et la décoloration presque complète de gaz (1). Je ramenais le flacon à la température ordinaire en le plongeant dans le mercure ; alors j'entr'ouvrais un peu le bouchon pour établir une égalité de pression entre l'intérieur du flacon et l'air atmosphérique. Je procédais à l'analyse en ouvrant le flacon sur le mercure ou sur une dissolution alcaline pour faire absorber le chlore, et j'examinais la composition du résidu par le phosphore. La capacité du flacon étant connue, l'absorption par le mercure ou l'alcali faisait connaître le volume du chlore. L'analyse du résidu indiquait combien d'air était resté dans le flacon avec l'oxide de chlore, par conséquent sur quelle quantité de ce gaz on avait opéré, et enfin quel volume d'oxigène il s'était formé. Dans d'autres expériences, je faisais détoner le gaz dans le tube même qui l'amenait dans le flacon. J'obtenais alors immédiatement un mélange d'air, d'oxigène et de chlore. Voici les résultats que j'ai obtenus :

(1) Il faut laisser une assez forte proportion d'air dans le flacon ; l'oxide de chlore seul donnerait lieu à une détonation qui briserait presque infailliblement le vase, et rendrait l'expérience dangereuse.

Gaz obtenu.	1re. expérience.	2e. expér.	3e. expér.	4e. expér
Oxigène.......	14,1	26,2	18,45	10
Chlore........	29,2	55	34	21,6
Air...........	11,4	17,5	46,55	24
	54,7	98,7	99	55,6
Capacité du flacon.	56	99,5	99,5	56

On pouvait se croire en droit, d'après ces résultats, de conclure que le chlore et l'oxigène sont unis dans l'euchlorine dans le rapport de 2 à 1, et leur accord avec ceux des expériences de Davy et de M. Gay-Lussac m'ont fait penser d'abord qu'ils étaient l'expression de la vérité. Cependant je conservais des doutes sur la pureté du gaz qui m'avait servi à les obtenir, et, comme il était peu praticable de lui faire traverser de nouvelles couches de mercure pour le dépouiller entièrement de chlore, j'eus recours à une nouvelle méthode de purification.

D'abord, j'ai fait arriver le protoxide de chlore dans l'eau, de manière à obtenir un liquide très-chargé de ce gaz, puis je l'ai chassé de sa dissolution par la chaleur, et après lui avoir fait traverser un tube plein de chlorure de calcium, j'ai analysé le gaz par la méthode que j'ai décrite plus haut; je m'étais assuré d'ailleurs que le gaz ne décomposait pas l'eau, et qu'il était chassé en entier. Je devais supposer, à raison de la grande différence de solubilité du chlore et de l'oxide de chlore, que le chlore se dissiperait en grande partie pendant la dissolution, qu'il n'en resterait que peu par rapport à l'euchlorine, et qu'il n'apporterait alors dans les résultats de l'analyse

qu'une différence assez légère pour être négligée sans inconvénient. J'ai obtenu :

Chlore......	11,38	18,50	10
Oxigène.....	9	17,08	7

Avant d'accorder pleine confiance à ces résultats, je fis une nouvelle tentative avec une dissolution qui avait été agitée avec du mercure doux très-divisé ; j'obtins :

Oxigène....	29,65
Chlore.....	16

Je présumai alors que la dissolution était d'abord un mélange de chlore et de deutoxide, dont le mercure doux avait opéré le départ : ayant entre les mains un procédé avantageux de purification, je modifiai l'opération de la manière suivante. Au sortir du matras où il se produisait, l'oxide de chlore, avant d'être recueilli, fut amené au fond d'un petit flacon de 4 centimètres de largeur et de 16 de profondeur. L'extrémité du tube était entourée d'un peu de verre pilé pour empêcher qu'elle ne s'obstruât, et le flacon était rempli entièrement par du mercure doux réduit en poudre impalpable par la vapeur d'eau. Je tenais ce flacon dans la glace pour que la chaleur qui se développait ne pût faire détoner le gaz. J'obtins alors un gaz formé, à des différences très-légères près, de 2 vol. d'oxigène et 1 vol. de chlore.

Oxigène.....	24,3	19,7	33
Chlore......	13,0	10	17,80

Je ferai observer, pour ceux qui voudront constater

ces résultats, que le dégagement de gaz doit être fait avec lenteur et régularité. Si le courant est rapide, une partie du chlore libre échappe à l'action du chlorure de mercure, et la composition du gaz est changée en apparence.

Pour tirer de ces expériences une conclusion rigoureuse, il me restait à examiner si la formation du deutoxide, dans les expériences précédentes, n'avait pas été déterminée par l'emploi d'un acide hydrochlorique trop faible. En conséquence je recommençai de nouveaux essais en augmentant de plus en plus la force de l'acide, et tant qu'il se produisit un gaz jaune, celui-ci fut du deutoxide de chlore.

Je conclus des expériences rapportées dans ce chapitre que l'acide hydrochlorique, en agissant sur le chlorate de potasse, forme du chlore ou des mélanges à proportions variables de chlore et de deutoxide de chlore ; que c'est à tort que les chimistes ont admis qu'il se produisait dans cette circonstance un oxide formé de 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxigène ; que ce premier degré d'oxidation, dont la théorie chimique fait présumer l'existence, est encore à découvrir.

De l'acide chloreux et de ses combinaisons.

La liqueur que l'on obtient en traitant une dissolution faible des oxides alcalins par le chlore, est considérée le plus généralement comme une combinaison du chlore avec l'oxide. C'est en effet la première idée qui a dû se présenter aux chimistes, quand ils ont retrouvé dans ce composé la propriété décolorante qu'ils avaient observée

dans le chlore isolé. L'existence des chlorures d'oxides se trouva d'ailleurs en harmonie avec les faits observés, et ceux-ci furent tout expliqués par une théorie facile.

Le chlore, engagé dans une combinaison peu stable, s'en séparait facilement sous l'influence d'une multitude de circonstances, qui toutes avaient pour dernier résultat la production d'un nouveau corps, dans lesquelles des affinités chimiques étaient mieux neutralisées; les acides versés dans ces solutions en dégageaient du chlore en s'unissant à l'oxide alcalin; et enfin Welter examinant la puissance de décoloration du chlore la trouva constante, soit que ce gaz agît à l'état de liberté ou qu'il fût engagé dans une combinaison avec un oxide. On se demanda cependant comment le chlore était, parmi tous les corps simples, le seul qui pût contracter une union chimique avec les corps oxigénés? Mais la découverte incontestable de la combinaison de ce gaz avec l'eau détruisit la seule objection qui eût été faite contre l'existence des chlorures d'oxides.

Cependant le nombre des composés chimiques connus se multiplia avec rapidité, et de leur comparaison découla cette belle et féconde théorie de la combinaison en proportions définies, qui est aujourd'hui la base la plus solide sur laquelle la science puisse s'appuyer. Elle conduisit à embrasser tous les phénomènes chimiques par cette loi générale. Le nombre des composés chimiques que les corps peuvent former est le même pour tous; de telle sorte qu'une série de combinaisons étant donnée, cette série reste la même quels que soient les corps auxquels on veuille l'appliquer.

En faisant l'application de cette manière de voir aux

divers composés oxigénés du chlore, on s'aperçut que plusieurs degrés intermédiaires avaient leur place vacante dans la série théorique, et l'on fut bientôt porté à croire que les composés que l'on avait considérés comme des chlorures d'oxides étaient des mélanges d'un chlorure métallique avec un sel résultant de l'union de la base oxigénée et d'un acide encore inconnu du chlore. On appuya surtout cette hypothèse de la valeur même de l'idée théorique sur laquelle elle était fondée, et du peu de probabilité que le chlore ne subît pas de changement par les bases alcalines, lorsque dans des circonstances pareilles tous les autres corps négatifs donnent naissance à des acides oxigénés.

Cependant toutes les expériences s'expliquaient également dans l'une et l'autre supposition, quand M. Berzélius publia un Mémoire à ce sujet, dans lequel se trouve rappelée une de ses anciennes expériences qui semblait oubliée des chimistes et qui est peut-être le seul fait connu jusqu'à ce jour, qui ne puisse être expliqué dans l'hypothèse de la combinaison directe du chlore avec les oxides.

M. Berzélius fait dissoudre du chlorure de potassium jusqu'à saturation dans une dissolution de carbonate de potasse, et y fait passer un courant de chlore; il obtient une liqueur décolorante, et il se précipite du chlorure de potassium. J'ai répété l'épreuve avec la soude et elle a donné le même résultat. L'oxide alcalin a donc été désoxigéné, et il s'est fait nécessairement un nouveau composé oxigéné dans la liqueur.

La seule objection que l'on pourrait faire serait que le chlorure d'oxide aurait affaibli la puissance de dissolu-

tion du liquide pour le chlorure de potassium; et, quelque peu probable que puisse paraître cette explication, il appartenait à l'expérience de décider jusqu'à quel point elle était fondée.

Cependant M. Liebig, étudiant l'action du chlore sur quelques composés, fut amené à examiner la théorie des chlorures d'oxides, et il appuya l'existence des chlorites de quelques nouvelles expériences. La plus remarquable, et la seule peut-être à laquelle on ne puisse appliquer la théorie ancienne, c'est le déplacement de l'acide acétique de l'acétate de potasse par le chlore, d'où résulte un liquide qui a la propriété décolorante à un haut degré.

Je vais exposer les tentatives que j'ai faites pour éclairer cette importante question. On ne devra pas s'attendre à rencontrer ici cet enchaînement des expériences les unes par les autres, qui est une conséquence ordinaire de l'étude philosophique de quelque point de la science. Dans un sujet aussi hérissé de difficultés, j'ai fait une multitude d'essais sans résultats. Je ne présente ici que ceux qui m'ont fourni quelques lumières, et si ils laissent encore à désirer, les chimistes qui ont médité sur les difficultés de ce sujet me tiendront compte, je l'espère, des obstacles que j'ai rencontrés à chaque pas.

Phénomènes d'oxidation des corps simples par les chlorures d'oxides.

La plupart des phénomènes d'oxigénation que produisent les chlorures d'oxides s'expliquent également par des hypothèses différentes. En admettant que le chlore soit combiné à l'oxide, l'oxigène qui se porte sur les

corps peut provenir de l'oxide ou de l'eau. Dans la première supposition il se ferait un chlorure métallique et un corps oxigéné; dans la seconde, ce serait l'oxigène de l'eau qui produirait l'oxidation, et il se ferait un hydrochlorate. Enfin si on regarde la liqueur oxidante comme un mélange d'un chlorure métallique et d'un chlorite, l'oxigénation est produite par l'oxigène de l'acide chloreux et souvent aussi par celui de la base alcaline.

Un assez grand nombre de ces phénomènes d'oxidation sont connus des chimistes, et s'expliquent également dans les deux hypothèses. M. Liebig a annoncé que l'action de l'iode est plus favorable à la théorie des chlorites. Il a reconnu qu'il se fait de l'iodate de chaux, et qu'il se dégage du chlore. Si le phénomène n'est pas complexe, l'observation de M. Liebig est rigoureuse; mais il est possible que le dégagement du chlore ne soit qu'un effet secondaire, et qu'il résulte de la décomposition directe d'une partie du chlorure de chaux par l'acide qui s'est d'abord formé. J'ai reconnu que le même genre de décomposition se produit avec le phosphore, le soufre, l'arsenic (1). Il se fait du phosphate, du sulfate ou de l'arseniate de chaux et il se dégage du chlore qui disparaît à son tour si la matière décomposante est en excès.

---

(1) Quand on plonge dans le chlorure de chaux l'arsenic noirci au contact de l'air, il reprend presque aussitôt un éclat très-vif. On peut facilement, par ce moyen, se procurer en quelques instans des masses brillantes d'arsenic.

Espérant trouver plus de lumières dans l'oxidation des corps moins négatifs, j'ai exposé quelques métaux à l'action du chlorure de chaux. Avec l'argent, même très-divisé, l'action est fort lente, il faut plusieurs jours pour qu'elle soit achevée. On trouve au fond du vase un précipité qui est formé en grande partie de chlorure d'argent, il contient à peine quelques parcelles d'oxide ; le reste est de la chaux. L'explication est naturelle si c'est un chlorure d'oxide qui a agi sur l'argent ; celui-ci s'est emparé du chlore et la chaux s'est précipitée ; mais le phénomène n'est pas défavorable à la théorie des chlorites. Si, en effet, on met de l'oxide d'argent en contact avec du chlorure de calcium, il blanchit instantanément, et au bout de quelques heures on trouve un précipité abondant formé de chlorure d'argent et de chaux.

En agitant une dissolution de chlorure de chaux avec du mercure, celui-ci est attaqué ; il se fait une poudre grise et l'odeur du chlorure d'oxide disparaît complètement. La liqueur ne contient plus que du chlorure métallique neutre, et la poudre grise bien lavée et dissoute dans l'acide nitrique pur ne précipite pas le nitrate d'argent.

Si on fait la même expérience avec du fer, celui-ci se transforme presque instantanément en une poudre rouge. L'odeur disparaît, la liqueur retient à peine quelques traces de fer, tandis que le précipité n'est lui-même que de l'oxide de fer sans chlore. Il est hors de doute que, dans ces phénomènes d'oxidation, celle-ci a été directe, qu'on la considère d'ailleurs comme le résultat de la décomposition de l'acide chloreux, de l'eau ou de l'oxide métallique. Bien évidemment le chlore ne s'est pas porté

directement sur le métal, sans quoi le chlorure qui en serait résulté, décomposé par une quantité d'oxide, égale à celle qu'il faudrait pour saturer tout le chlore, aurait laissé pour produit de l'oxido-chlorure et non pas de l'oxide à l'état de pureté.

L'étain, le zinc, l'antimoine, le cuivre, laissent précipiter dans les mêmes circonstances des oxido-chlorures et de la chaux; l'étain et le cuivre donnent en outre de l'oxigène; mais le dégagement est si peu abondant quand on opère avec l'étain, que je n'eusse pas hésité à l'attribuer à la décomposition spontanée du chlorite, si le même phénomène ne s'était pas montré parfaitement tranché en opérant avec le cuivre. Cette action décomposante du cuivre mérite d'être rapportée avec quelques détails : ce métal ne décompose les chlorures d'oxides qu'avec une extrême lenteur. Une lame de cuivre étant plongée dans une dissolution de chlorure de chaux, il se fait peu à peu à sa surface une couche bleue d'oxido-chlorure. En même temps qu'elle se produit, on voit de petites bulles d'oxigène se dégager. L'action marche avec lenteur, et pour hâter la production du gaz, j'ai eu recours au cuivre très-divisé qui a rendu l'expérience moins longue, mais qui en a modifié les résultats, en faisant passer au vert le précipité. Le dégagement d'oxigène qui se produit dans ces circonstances est un fait remarquable que j'ai cru d'abord pouvoir attribuer à la décomposition spontanée du chlorite, mais j'ai reconnu qu'il appartient aux circonstances mêmes de l'expérience. En observant comparativement du chlorure d'oxide isolé, celui-ci n'a pas fourni une quantité notable de gaz oxi-

ıe dans l'espace de temps nécessaire à la réaction du vre.

Ǝn faisant un moment abstraction du dégagement xigène, les phénomènes s'expliquent facilement : ou cuivre s'est emparé du chlore et le chlorure de cuivre té décomposé par la chaux en oxido-chlorure, ou le vre a été oxidé par l'acide chloreux et il s'est établi échange incomplet entre les élémens de l'oxide de vre et ceux du chlorure de calcium, par une réaction ılogue à celle que j'ai observée avec l'argent. Cependıt la production d'oxigène me paraît tout-à-fait inexcable dans la théorie des chlorures d'oxides, et, dans le des chlorites, elle ne peut s'expliquer qu'en adıttant que le cuivre se combine au chlore de préférence 'oxigène. Sans doute l'action se complique de la comıaison des deux élémens de l'acide chloreux avec le ital, le chlore étant absorbé en entier et une partie de xigène reprenant l'état de fluide aériforme. Ces résul:s me paraissent de nature à ébranler la conviction des imistes qui admettent la combinaison directe des oxides ec le chlore.

e la puissance de décoloration du chlore et des chlorures d'oxide.

La décoloration des matières organiques par les chlores d'oxide est nécessairement un phénomène du même dre que l'oxidation des métaux. Quand le chlore agit r une matière organique colorée, on pense qu'il lui ılève de l'hydrogène et se change en acide hydrochloque : telle est l'hypothèse fort simple que l'on trouve

consignée dans les ouvrages de chimie ; mais on explique aussi la formation de cet acide en supposant que c'est l'eau qui a été décomposée, et que tandis que son hydrogène s'est uni au chlore, son oxigène a agi sur la matière colorée ; mais le peu d'expériences positives que nous possédons à ce sujet ne nous permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses, ni même de regarder aucune d'elles comme suffisamment satisfaisante. Dans la théorie des chlorures d'oxides, on peut également expliquer le blanchiment par l'action directe du chlore sur la matière végétale ou par celle de l'oxigène. Celui-ci pourrait provenir de la décomposition de l'eau, et il se ferait un hydrochlorate ; ou bien il pourrait être fourni par l'oxide alcalin, et il se ferait un chlorure métallique. Ces deux dernières suppositions trouvent quelque crédit dans la similitude des effets de décoloration produits par le chlore et par la rosée. Le chlore ne serait plus alors, à proprement parler, le principe blanchissant, mais bien seulement un moyen propre à former de l'oxigène auquel appartiendrait réellement la propriété décolorante. Il n'est pas besoin d'ajouter que l'oxigénation de la matière végétale peut seule expliquer les phénomènes, si la liqueur décolorante contient de l'acide chloreux.

Welter s'est assuré qu'en faisant absorber à une dissolution alcaline un certain volume de chlore, la liqueur qui se produit a une propriété blanchissante égale à celle du chlore qui a été absorbé. L'expérience de Welter est vraie ; mais seulement dans la circonstance où cet ingénieux chimiste a opéré. Welter a essayé ses liqueurs par la dissolution sulfurique d'indigo, mais celle-ci régénère du chlore, et les résultats sont et doivent être en

effet les mêmes que si l'on s'était servi du chlore avant sa réaction sur l'alcali. Il fallait donc, pour résoudre la question, avoir recours à une matière colorée qui pût exercer son action sans mettre préalablement le chlore en liberté. Je me suis servi successivement de plusieurs dissolutions végétales colorées, obtenues sans acide ; j'ai fait absorber un même volume de chlore, d'une part à un volume d'eau, d'autre part à un volume pareil d'une dissolution faible de carbonate de soude ; j'ai examiné alors comparativement la force chlorométrique des deux liqueurs. Quand je me suis servi du sulfate d'indigo, elles se sont trouvées d'égale énergie, mais avec les substances colorées non acides la liqueur alcaline a toujours été moins puissante.

Une autre expérience vient confirmer ce résultat. Si, après avoir reconnu la force chlorométrique d'un chlorure d'oxide, on y ajoute un acide et qu'on l'essaie de nouveau, on trouve que sa puissance décolorante s'est accrue dans une grande proportion. En me servant d'une encre non acide étendue de partie égale d'eau, j'ai trouvé que la force décolorante du chlorure étant représentée par 1, celle du chlore l'était par 1,62. On arrive au même résultat, soit qu'on acidule légèrement l'encre avant d'y mêler le chlorure de soude, soit que l'on mette le chlore en liberté en acidulant le chlorure lui-même ; toutefois alors le rapport est un peu plus faible, parce qu'on ne peut éviter entièrement qu'il se perde du chlore. Il est bon d'observer que lorsqu'un chlorure d'oxide a épuisé son action sur une matière colorante, l'addition d'un acide ne peut plus rien ajouter à ses effets.

J'ai trouvé un rapport de 1 à 1,66, quand je me suis

servi d'une infusion des pétales du coquelicot (*papaver rhæas*); il semblerait alors que le rapport est constant; mais ce résultat ne saurait être démontré rigoureusement, parce que l'expérience n'est pas susceptible de recevoir une grande précision, et que, fût-il vrai pour les deux liqueurs que j'ai soumises à cette épreuve, il est fort probable qu'il ne resterait pas le même pour d'autres.

De ces résultats, il découle naturellement cette conséquence que la décoloration par le chlore isolé et par les chlorites ne résulte pas d'une action pareille sur la matière organique. Le chlore isolé enlèverait-il directement l'hydrogène à la matière végétale, tandis que le chlore combiné agirait sur cette substance par oxigénation? C'est ce qui ne peut être éclairci que par l'étude comparative du blanchiment par ces deux agens. Ce que je dois me contenter d'établir maintenant, c'est que la destruction des matières colorantes par le chlore est un phénomène différent de la destruction des mêmes substances par les chlorures d'oxides. Si ces derniers sont réellement des agens d'oxigénation, nous ne savons rien encore qui puisse décider si l'oxigène provient d'un chlorure d'oxide ou d'un chlorite.

Je ne quitterai pas ce sujet sans appeler l'attention sur deux observations qui ne sont pas sans intérêt pour les arts : la première, c'est que le degré chlorométrique des chlorures, tel qu'il est déterminé, n'est pas l'expression exacte de leur puissance de décoloration, mais qu'il exprime seulement celle du chlore qui a servi à les former; la deuxième, c'est que la présence d'un acide rend toujours plus prononcés les effets du blanchiment

par les chlorures d'oxides; on pourra s'expliquer ainsi quelques phénomènes observés dans les fabriques de toiles peintes.

Action du chlorure de chaux sur l'alcool.

Quand on fait passer du chlore à travers l'alcool, il se fait de l'acide hydrochlorique, un peu d'acide carbonique, une petite quantité d'une matière riche en charbon, et un liquide éthéré particulier, qui serait formé, suivant l'analyse de M. Despretz, de 1 atome chlore et 2 atomes d'hydrogène percarboné.

Dans la supposition où les composés, appelés *chlorures d'oxides*, seraient réellement une combinaison du chlore avec une base oxigénée, on devrait obtenir les mêmes produits en les mettant en contact avec l'alcool; seulement les acides seraient saturés à mesure de leur formation.

Pour m'en assurer, j'ai mélangé une dissolution de chlorure de chaux très-concentrée avec de l'alcool; le mélange s'est échauffé, et une odeur de chlore s'est fait sentir; en portant à l'ébullition, il s'est formé une abondante quantité de précipité blanc, et il a passe un liquide d'une odeur très-suave et d'une saveur sucrée.

La matière restée dans la cornue était alcaline, et le précipité faisait effervescence avec les acides. C'était du carbonate de chaux mêlé d'un peu de chaux caustique. Quelques circonstances m'avaient donné l'idée qu'il avait pu se faire de l'acide acétique; mais je n'en ai pas trouvé. Il ne se dégagea pas d'ailleurs la moindre quantité d'acide carbonique pendant la réaction.

Le produit distillé a été rectifié, par une nouvelle distillation, à une chaleur très-modérée. Il est resté dans la cornue de l'alcool faible; il est passé un liquide d'une odeur plus pénétrante éthérée. Je vais décrire de suite le moyen de se le procurer en quantité assez notable et à l'état de pureté.

Dans une cornue contenant au moins 3 à 4 litres, on introduit un mélange de 1 partie d'alcool à 33, et de 30 à 32 parties de chlorure de chaux liquide très-concentré (1 k. chlorure solide, 5 k. eau). On place cette cornue sur une grille, dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère, et l'on y adapte un récipient que l'on tient refroidi pendant le temps que dure l'opération. On met alors du feu sous la cornue, et on le retire dès que le liquide commence à entrer en ébullition. La distillation continue d'elle-même, sans le secours d'une chaleur étrangère; elle est terminée quand il ne passe plus de liqueur éthérée.

On trouve dans le récipient deux couches distinctes : l'une, plus pesante; est le nouvel éther, l'autre, plus légère, est une solution de ce corps dans de l'alcool affaibli. On agite le tout avec du mercure, pour absorber un peu de chlore libre; on l'introduit dans une cornue, on rince le récipient avec de l'eau que l'on ajoute à la première liqueur, et on distille de nouveau au bain-marie. On obtient ainsi l'éther, surnagé par une liqueur faiblement alcoolique et éthérée, que l'on réserve pour une nouvelle rectification.

La nouvelle liqueur éthérée ainsi obtenue n'est pas pure. On lui enlève l'alcool qu'elle contient, en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'eau; et enfin on en sépare

l'eau en la laissant dans une cornue, en contact pendant quelques heures avec une grande quantité de muriate de chaux sec, et en distillant à une température qui excède à peine soixante-dix degrés.

Il est bon d'observer que le chlorure de chaux qui sert à la fabrication de cet éther doit être limpide, ou du moins qu'il ne doit contenir que peu de chaux en suspension, sans quoi la matière se boursouffle beaucoup. J'avais tenté, pour éviter l'emploi d'aussi grandes masses de liquide, de me servir d'une bouillie de chlorure de chaux, mais il devint alors presque impossible de conduire la distillation.

J'ai obtenu le même corps en faisant passer le chlore à travers une dissolution alcoolique de potasse; mais il s'est fait un magma de chlorure de potassium qui a obligé d'interrompre l'opération avant qu'il se fût formé beaucoup d'éther. J'ai vu cette liqueur contenant un excès d'alcali, prendre une odeur analogue à celle de cumin, phénomène dont j'ai trouvé plus tard l'explication naturelle dans l'action décomposante que la potasse exerce sur le nouveau produit éthéré.

Cette nouvelle liqueur éthérée est un composé différent de tous ceux qui ont été observés jusqu'ici par les chimistes. Ses élémens sont le chlore, l'hydrogène et le carbone.

Les phénomènes qu'elle manifeste quand on la soumet seule à l'action du feu, rendent de toute évidence qu'elle ne contient pas d'oxigène. J'ai fait passer cet éther en vapeur à travers un tube de porcelaine rempli de petits fragmens de porcelaine, et chauffé au rouge. Il s'est déposé beaucoup de charbon, il ne s'est pas fait d'eau, et

il s'est produit un gaz formé presque entièrement d'acide hydrochlorique. Il s'y trouvait en outre une très-petite quantité de chlore, et un gaz inflammable. Le chlore a été absorbé par le mercure, et l'acide hydrochlorique par l'eau. J'ai desséché parfaitement la petite quantité de résidu qui me restait, et je l'ai chauffée avec du potassium ; c'est à peine s'il s'est déposé une trace de charbon. Cette expérience met hors de doute que le nouvel éther ne contient pas d'oxigène. Je dois ajouter que dans le gaz analysé, je n'ai pas trouvé d'acide carbonique, ainsi qu'on pouvait le prévoir d'après les circonstances de sa formation ; mais j'ai voulu m'en assurer pour ne conserver aucun doute sur un fait aussi important.

Je dois annoncer que pour que cette expérience réussisse bien, le tube doit être fortement chauffé, et les fragmens de porcelaine doivent former une poudre assez poreuse pour ne pas s'opposer au passage de la vapeur et des gaz, mais cependant assez fine pour retarder leur marche; sans cette précaution, on obtient beaucoup plus de chlore libre, et on trouve dans le tube une certaine quantité d'une matière qui tache le papier à la manière des huiles.

La décomposition au moyen de l'oxide de cuivre m'a réussi pour déterminer le rapport des élémens, chlore, carbone et hydrogène. Cependant, à raison sans doute de la forte proportion de chlore qu'elle contient, cette matière est des plus difficiles à brûler. Ce n'est qu'après beaucoup d'essais infructueux que je suis arrivé à une combustion complète de l'hydrogène et du charbon. L'appareil dont je me suis servi est celui de MM. Gay-Lussac et Liebig. L'éther était enfermé dans une ampoule de

verre à ouverture fort petite. Elle était placée au fond du tube et entourée d'un mélange d'oxide de cuivre et de tournure de cuivre rôtie qui avaient été chauffés au rouge et qui s'étaient refroidis à l'abri de l'air; le tube était rempli avec un semblable mélange. J'ai emprunté à M. Dumas l'idée de me servir de la tournure de cuivre oxidée, qui m'a très-bien réussi, et je me plais à dire que c'est à son obligeante amitié que je dois d'avoir pu donner à cette analyse toute sa perfection; car, dans toutes les expériences que j'avais faites dans des tubes de verre du commerce, une partie de l'éther avait échappé à la combustion. M. Dumas m'ayant donné des tubes de verre vert peu fusible, j'ai pu, en élevant davantage la température, transformer tout l'hydrogène et le carbone en eau et en acide carbonique. Voici de quelle manière j'opérais. Je plaçais sur une grille longue une couche de charbon concassé, de 2 pouces d'épaisseur; sur ce charbon, je mettais un grillage en fil-de-fer sur lequel posait le tube enveloppé d'une feuille de cuivre. Quand l'appareil était disposé, j'entourais le tube de charbon allumé à la manière ordinaire, et dans la partie la plus éloignée de l'ampoule; et c'est seulement quand la couche inférieure de charbon était allumée et que le tube était bien rouge, que je volatilisais l'éther; je l'échauffais avec précaution, de manière à ce que le passage de la vapeur fût lent et régulier. Quand il ne se formait plus de gaz, je portais le feu dans toute la longueur du tube pour détruire les petites portions de vapeurs qui s'y trouvaient. Voici les résultats de ces dernières expériences.

1[re] EXPÉRIENCE.

Ether, 0,280 grammes.

Acide carbonique à zéro et $0^m,76$.				
0,071 lit. = 0,1405 grammes =	carbone	0,0388 grammes =	5,06	vol.
Eau				
0,054 gr.	hydrogène	0,0060 grammes =	9,61	
	chlore	0,2352 grammes =	10,62	
		0,2800		

2[e] EXPÉRIENCE.

Éther, 0,293 grammes.

Acide carbonique.				
0,073 lit. = 0,1444 grammes =	carbone	0,0400 grammes =	5,22	vol.
Eau.				
0,060 gr.	hydrogène	0,0066 grammes =	10,57	
	chlore	0,2464 grammes =	11,13	
		0,2930		

Dans ces expériences, le chlore est obtenu par soustraction, et sa quantité, quoique un peu trop forte, paraît avoir été reconnue d'une manière assez satisfaisante. J'ai employé un autre mode d'expérimentation plus direct pour la déterminer. J'ai pesé de la liqueur éthérée dans une petite ampoule; j'ai introduit celle-ci dans un tube étroit que j'ai rempli de fragmens de chaux vive, et j'ai fait passer l'éther en vapeur sur l'oxide chauffé au rouge. Après l'opération, j'ai dissout toute la matière contenue

dans le tube, avec de l'acide nitrique pur, et j'ai précipité par le nitrate d'argent.

0,744 gr. éther ont donné chlorure d'argent 2,5	— chlore 0,617	p. %	82,93
0,872 2,9[illegible]4	— 0,723		83.

Si ces résultats analytiques avaient besoin d'une confirmation, on la trouverait dans les phénomènes de la décomposition de l'éther par le feu, puisque les gaz ne contiennent pas d'oxigène, et que leur presque totalité est de l'acide hydrochlorique.

La liqueur éthérée que j'ai examinée est donc formée de

1 atome carbone...........	14,39
2 atomes hydrogène........	2,35
2 atomes chlore...........	83,26
	100,00

L'hydrogène combiné au chlore formerait de l'acide hydrochlorique; uni au carbone, il constituerait l'hydrogène percarboné. On peut se représenter ce composé comme une combinaison de chlore et d'hydrogène percarboné; ce serait un bichlorure d'hydrogène percarboné ou bichlorure de carbure dihydrique. Il contient deux fois plus de chlore que la liqueur des Hollandais, et quatre fois plus que le composé qui se forme par l'action directe du chlore sur l'alcool. On pourrait provisoirement l'appeler éther bichlorique.

La connaissance acquise de la composition du nouvel éther va nous permettre de pénétrer les phénomènes chimiques de sa formation. Ceux-ci s'expliquent en admettant que la liqueur de chaux est un chlorure d'oxide,

ou en supposant qu'elle est un mélange de chlorure métallique et de chlorite.

Dans la première hypothèse, la réaction s'établit entre 4 atomes de chlorure d'oxide, et 2 atomes d'alcool. Il en résulte,

1 atome d'éther,
1 atome de carbonate de chaux,
3 atomes de chlorure de calcium.

C'est un phénomène d'oxidation par le chlorure d'oxide, mais un quart de la chaux échappe à cette décomposition. Elle est saturée par l'acide carbonique qui se forme, en même temps que le chlore correspondant devient partie constituante de l'éther. Ce qu'il est bon de constater d'abord, c'est qu'évidemment dans cette réaction il y a oxidation des élémens de l'alcool, et non pas déshydrogénation par le chlore. Les phénomènes seraient tout-à-fait inexplicables dans cette supposition, puisque le chlore exigerait tout l'hydrogène de l'alcool pour se changer en acide hydrochlorique; tandis qu'en réalité, une partie de cet hydrogène se retrouve dans l'éther. Faisons observer, en outre, que si le chlore était véritablement le principe qui décomposât l'alcool, les mêmes produits devraient se montrer qui résultent de l'action directe du chlore, sauf que les acides seraient saturés par la chaux; en outre, pourquoi l'oxigène du quatrième atome de chlorure de chaux ne servirait-il pas également à brûler les élémens combustibles de l'alcool, quand cette action se trouverait favorisée par la tendance énergique du chlore à se combiner au calcium? En d'autres termes, pourquoi tout le chlorure d'oxide n'est-

il pas changé en chlorure métallique ? Bien que la théorie ne se refuse pas à expliquer dans cette hypothèse les faits que l'expérience a fait connaître, cependant cette théorie est bien plus satisfaisante en considérant la liqueur blanchissante calcique comme un mélange d'un atome de chlorite de chaux avec trois atomes de chlorure de calcium. Celui-ci ne participe en rien aux phénomènes, et les élémens de l'acide chloreux concourent seuls avec l'alcool à la formation des nouveaux produits. Les trois atomes d'oxigène de l'acide, et celui de l'alcool, se saturent d'hydrogène et de carbone, et les élémens restans sont précisément dans le rapport où l'expérience les a fait connaître dans l'éther. La chaux du chloride n'est pas désoxidée ; elle se combine à l'acide carbonique à mesure qu'il est produit, et le chlore constitue l'éther avec ce qui reste du carbone et de l'hydrogène de l'alcool.

J'ai annoncé qu'il se dégageait toujours un peu de chlore pendant la fabrication du nouvel éther. Son apparition est due à ce que l'acide carbonique décompose une partie de la liqueur à la manière ordinaire, en donnant du chlore et du carbonate de chaux.

L'éther bichlorique est un liquide éthéré très-limpide. Il est incolore ; son odeur est pénétrante et très-suave ; sa saveur est très-chaude et en même temps sucrée ; quand on le respire, les vapeurs qui pénètrent dans l'arrière-bouche développent une sensation sucrée très-prononcée. On pourrait presque dire qu'il a une odeur sucrée. Sa densité est plus grande que celle de l'eau. Il entre en ébullition à 70°.

On ne peut le brûler seul au contact de l'air. Si on

l'emploie à la construction d'une lampe, la mèche de coton ne s'allume que lorsque toute la liqueur éthérée a été évaporée. Cependant, en dirigeant un jet de sa vapeur dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, il brûle en répandant beaucoup de fumée. On peut aussi l'enflammer quand il a été mêlé avec un volume d'alcool égal au sien. Il répand alors une fumée noire et épaisse, d'odeur piquante, et la suie qui se dépose, lavée avec de l'eau, est acide et précipite abondamment par le nitrate d'argent. Un papier de tournesol, humecté avec cet alcool éthéré, reste rouge dans les points où la combustion a eu lieu.

L'eau en dissout fort peu et prend une saveur sucrée; l'alcool s'y mêle en toutes proportions. Si l'alcool n'est pas très-concentré, et si l'éther y est mis dans les proportions convenables, on obtient une liqueur sucrée et aromatique fort agréable.

L'iode se dissout dans le nouvel éther, et ne paraît pas l'altérer.

Le potassium le décompose à la température ordinaire; l'action est fort lente; il se dégage de l'hydrogène qui contient du charbon.

La baryte et la chaux le décomposent à chaud. Au moment de la réaction, elles deviennent incandescentes. Il se fait un chlorure métallique; il se dépose du charbon, et il se dégage de la vapeur d'eau et un gaz inflammable.

La décomposition par l'hydrate de potasse est encore plus facile; les produits sont les mêmes.

En mettant en contact à la température ordinaire une dissolution concentrée de potasse caustique et de l'éther

la décomposition est lente. Il se fait du chlorure de potassium. On peut la rendre instantanée en mélangeant l'éther avec un volume égal au sien d'alcool, et en chauffant légèrement. L'action est vive. Il se fait en même temps que le chlorure de potassium, une matière huileuse qui se sépare si on étend d'eau. Sa couleur est jaune, et son odeur aromatique a quelque rapport avec celle du cumin. Cette matière est volatile. Je ne l'ai pas encore soumise à un examen attentif.

L'acide sulfurique paraît être sans action sur l'éther bichlorique; en chauffant celui-ci avec de l'acide nitrique fort, c'est à peine s'il se manifeste quelques vapeurs d'acide nitreux. L'acide hydrochlorique ne l'altère pas, même à chaud. Le nitrate d'argent ne paraît pas le décomposer. Au moins un mélange d'alcool, d'éther et de nitrate d'argent n'avait pas encore, au bout d'un mois, déposé de chlorure d'argent.

Du chlorite d'ammoniaque.

Quand on verse dans une solution de chlorure de chaux du carbonate d'ammoniaque auquel on a ajouté assez d'ammoniaque caustique pour que la décomposition se fasse sans effervescence, on obtient, d'une part, du carbonate de chaux, et d'autre part une liqueur décolorante; la décomposition étant faite avec précaution, de manière à laisser seulement un très-faible excès de chlorure, la liqueur a une odeur vive, et les acides en dégagent du chlore.

Quand elle est assez étendue, elle se conserve bien; mais quand elle a été obtenue avec du chlorure de chaux

fort, à peine est-elle formée, qu'elle commence à dégager lentement des bulles de gaz à la température ordinaire. Si on chauffe, l'effervescence devient très-vive, et quand celle-ci a cessé, le liquide ne conserve plus aucune des propriétés particulières aux chlorures d'oxides.

J'ai examiné le gaz qui se produit pendant cette décomposition. C'est de l'azote, et la liqueur qui cesse d'en produire est acide.

J'ai répété ces expériences en me servant de l'oxalate neutre ou de phosphate neutre d'ammoniaque, et les résultats ont été semblables.

Avant de poursuivre l'examen de ces réactions, j'établis nécessairement que le chlore, en se séparant de la chaux, a contracté avec l'ammoniaque une combinaison de même genre; or, comme les dissolutions les plus faibles d'ammoniaque et de chlore se décomposent instantanément en hydrochlorate d'ammoniaque et en gaz azote, je tire de là cette conséquence, que le chlore n'était pas combiné à la chaux, mais qu'il formait un acide particulier qui est resté uni à l'ammoniaque après la double décomposition.

J'ai dit que la dissolution de chlorite d'ammoniaque se décompose en gaz azote et en une liqueur acide : les produits sont de l'azote, de l'acide hydrochlorique et de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

Si le chlorite d'ammoniaque est $2\,Az\,H^3 + \underline{\dddot{Cl}}$, la réaction s'établit entre :

$$\left.\begin{array}{l} 2 \text{ chlore} + 3 \text{ ox.} \\ 2 \text{ az.} \quad\; + 6 \text{ hyd.} \end{array}\right\} = \text{chlorite.}$$

Au milieu d'une liqueur contenant :

$$\left.\begin{array}{l}6 \text{ chlore} + 6 \text{ hyd.}\\ 6 \text{ az.} \quad + 18 \text{ hyd.}\end{array}\right\} = \text{hydrochlorate.}$$

Les produits sont :

3 ox. + 6 hyd. = eau.
2 chlore.
2 azote.

Les deux vol. de chlore décomposent une partie de 'hydrochlorate d'ammoniaque, et donnent deux tiers vol. d'azote, et de l'acide hydrochlorique libre.

Mais ces calculs ne trouvent réellement leur applica-ion qu'autant que le chlorite d'ammoniaque se change en azote, en eau, et en acide hydrochlorique. C'est à l'expérience à prononcer. On pouvait supposer, avec quelque apparence de raison, que le chlorite d'ammo-niaque, en se décomposant, pouvait présenter des phé-nomènes analogues à ceux des autres chlorites qui, en-re autres produits, forment des chlorates.

Après avoir soumis à l'action de la chaleur une disso-ution de chlorite d'ammoniaque, et avoir reconnu la formation d'azote et l'acidité de la liqueur, si on décom-pose la liqueur bouillante par un petit excès de potasse pour changer les sels ammoniacaux en sels potassiques, et que l'on fasse cristalliser, les premiers cristaux de-vraient contenir du chlorate de potasse, si le chlorite de potasse en avait formé en se décomposant; or, si on opère avec du chlorure de chaux bien pur, fait par la voie humide avec les précautions convenables, cette

première cristallisation ne fournit que du chlorure de potassium.

Ce résultat est confirmé par une autre expérience. On met à évaporer dans le vide sec une dissolution de chlorite d'ammoniaque obtenue par double décomposition. Quand la matière a été séchée, elle n'a plus l'odeur propre aux chlorites. L'acide sulfurique concentré en dégage à peine quelques traces de gaz jaune et beaucoup de gaz hydrochlorique. Elle fournit à la distillation une quantité extrêmement minime de gaz azote. Celui-ci conserve une odeur piquante, qu'il perd par le lavage sans que son volume soit sensiblement diminué.

De cette expérience, il faut conclure que le chlorite d'ammoniaque s'est détruit ou volatilisé pendant l'évaporation dans le vide; que cependant il en est resté quelques traces qui ont produit les derniers phénomènes de l'expérience; l'azote provenant de la décomposition du chlorite par le feu, et l'odeur du gaz étant, sans aucun doute, causée par une petite quantité de ce sel qui s'est évaporisé sans éprouver de décomposition.

La décomposition qu'éprouve le chlorite d'ammoniaque spontanément ou sous l'influence de la chaleur, m'avait suggéré l'idée de la faire servir à reconnaître la force décolorante du chlorure de chaux. Pour 8 volumes de chlore qui seraient mis en liberté si le chlorite était décomposé par un acide, on obtiendrait 2,66 vol. d'azote. Chaque volume d'azote représente donc 3 vol. de chlore, et par conséquent 30 d. chlorométriques. J'ai fait quelques essais en employant l'ammoniaque caustique, les sels ammoniacaux neutres, ou l'action successive des acides et de l'ammoniaque. Ces recherches, dans

des mains habiles, pourraient peut-être acquérir une précision suffisante; mais en réfléchissant à toutes leurs difficultés, et surtout à l'écart considérable qu'une erreur même très-légère dans la détermination de l'azote entraînerait dans l'appréciation du degré chlorométrique, j'ai renoncé à cette méthode qui ne me paraît pas susceptible de devenir jamais assez simple et assez certaine dans les mains des consommateurs ordinaires.

Les chlorures métalliques existent tout formés dans la solution des chlorites.

J'ai rapporté l'expérience de M. Berzélius qui fait voir que les chlorures existent tout formés dans la dissolution des chlorites; j'ai constaté pour la soude ce que M. Berzélius a observé pour la potasse. Voici d'autres expériences qui démontrent le fait d'une manière aussi évidente.

J'ai préparé du chlorure de chaux par la voie humide, en ayant soin que la température ne pût s'élever, pour éviter toute formation de chlorate; je l'ai décomposé avec précaution par du carbonate de soude. Le chlorure de soude qui en est résulté a été soumis à un essai chlorométrique; sa force décolorante étant connue, je l'ai évaporé à siccité dans le vide, j'ai redissout dans une quantité d'eau égale à celle qui s'était dissipée, et j'ai essayé de nouveau son énergie décolorante : elle n'avait pas changé sensiblement. Ce premier fait établi, j'ai pris une nouvelle partie de chlorure de soude séchée dans le vide, et je l'ai lavée avec une solution saturée de sel marin, jusqu'à ce que celle-ci eût emporté toute

l'odeur de chlorite; il est resté un résidu de chlorure de sodium.

Ces résultats sont concluans. Le chlorure de soude desséché contenait du sel marin; ce sel marin existait avant l'évaporation; il ne s'est pas formé par la décomposition du chlorure d'oxide, puisque la force décolorante de la liqueur était la même avant et après l'évaporation. Par conséquent, il s'était fait du chlorure métallique par l'action du chlore sur l'oxide alcalin; par conséquent, il s'était produit un composé de chlore oxigéné.

Ces résultats se trouvent confirmés par cette autre expérience. Du chlorure de soude bien pur fut concentré dans le vide. A une certaine époque, la matière se trouva partagée en trois parties assez distinctes. Le fond de la capsule était occupé par des cristaux cubiques de sel marin; le liquide qui les surnageait avait conservé les propriétés de chlorure de soude, mais les parois supérieures de la capsule étaient enduites d'un sel grimpant qui était sali par la dissolution; mais après avoir été lavé avec un peu d'eau et avoir été séché avec du papier sans colle, il conservait l'odeur et les propriétés des chlorites.

Il me paraît maintenant établi d'une manière incontestable qu'il n'existe pas de combinaison du chlore avec les oxides, mais que, par son action sur leurs dissolutions suffisamment étendues, le chlore forme un chlorure métallique et un sel à oxacide de chlore, probablement moins chargé d'oxigène que l'acide chlorique. Mais quelle est la composition de cet acide?

Les expériences faites jusqu'à ce jour établissent avec certitude que dans les liqueurs décolorantes que le chlore

forme avec les oxides alcalins, le rapport des élémens entre eux est 1 at. radical, 1 at. oxigène, 2 at. chlore, ce qui, dans l'hypothèse des chlorures d'oxide, s'interprète par la formule $\dot{R}\ Cl^2$. Dans toute autre hypothèse, les mêmes rapports doivent subsister, et les seules suppositions possibles sont exprimées par l'une des formules suivantes : $2\ R\ \underline{Cl}^2 + \dot{R}\ \ddot{Cl}$ ou $3\ R\ \underline{Cl}^2 + \dot{R}\ \dddot{Cl}$, ou $4\ R\ Cl^2 + \dot{R}\ \underline{\ddddot{Cl}}$. La supposition théorique la plus vraisemblable est que l'acide chloreux correspond par les proportions de ses élémens à l'acide nitreux, et qu'il est $Cl^2 + O^3$.

J'ai fait une expérience pour reconnaître combien il y a de sel marin dans la liqueur connue sous le nom de chlorure de soude. Celle-ci avait été préparée de manière à ne pas contenir de sel étranger à sa composition; après l'avoir évaporée à siccité dans le vide, j'ai lavé le produit avec une solution saturée de sel marin qui n'a dissout que le chlorite, et j'ai pesé le chlorure de calcium restant. Une quantité de chlorure de soude contenant 4 atomes de soude en a laissé 2,122 de sel marin, ou sensiblement 3 atomes. Ce résultat est toutefois le produit d'un mode d'expérimentation trop compliqué pour que je puisse lui accorder une grande confiance. J'aurais désiré le confirmer par une expérience plus satisfaisante, mais les difficultés presque insurmontables que l'on rencontre quand on veut séparer les chlorites des chlorures métalliques ou isoler l'acide chloreux ont fait échouer jusqu'à présent toutes mes tentatives. Cependant la cristallisation du chlorite de soude dans le vide me fait espérer d'y réussir; mais la nature même

des expériences exigera un long temps encore avant que j'aie pu compléter ces recherches.

Du deutoxide de chlore.

Au milieu des tentatives que j'ai faites pour isoler l'acide chloreux ou ses combinaisons, je n'ai pu oublier que Stadion a annoncé avoir obtenu à l'état d'isolement un composé de chlore et d'oxigène formé précisément dans les proportions qui doivent théoriquement constituer l'acide chloreux. Ce corps, désigné assez improprement sous le nom de deutoxide de chlore, a été trouvé composé, par Davy et M. Gay-Lussac, de un volume de chlore et deux volumes d'oxigène. Le comte Stadion, qui assigne à ce corps une composition différente, l'a obtenu en le dégageant avec lenteur au milieu d'un excès d'acide sulfurique concentré, circonstance qui peut avoir une grande influence sur les résultats. Aussi M. Berzélius paraît-il porté à croire que le gaz obtenu par Stadion est différent de celui qui a été examiné par Davy et M. Gay-Lussac.

J'ai préparé le deutoxide de chlore par la méthode de Stadion, et j'ai obtenu des résultats peu d'accord entre eux, ce qui dépend d'un mélange d'oxigène en proportions variables. L'expérience suivante ne laisse aucun doute à ce sujet. J'ai engagé le tube qui amenait le deutoxide de chlore sous une petite cloche pleine d'eau, et j'ai obtenu une dissolution jaune et de l'oxigène. On arrive à la même conséquence en agitant de l'oxide de chlore sur le mercure, mais avec grande précaution pour éviter que la température ne puisse s'élever. Les deux

élémens de l'oxide de chlore sont absorbés, et il reste de l'oxigène.

M. Gay-Lussac avait constaté cette formation d'oxigène pour l'oxide de chlore obtenu avec l'acide sulfurique étendu.

J'ai recommencé les essais analytiques, mais cette fois, au lieu d'obtenir directement l'oxide de chlore, je me suis servi de sa dissolution ; je l'ai placée dans un petit tube de verre que j'ai rempli aux deux tiers ; j'ai adapté à ce tube incliné sous un angle de 45 degrés un tube étroit qui le faisait communiquer avec un troisième tube contenant du chlorure de calcium ; au sortir de l'appareil, le gaz était conduit dans des vases convenables. J'ai chauffé avec précaution la liqueur, et, pour la mettre à l'abri des explosions, un cordon circulaire en fil de coton, dont les bouts restaient pendans, entourait le tube au-dessous du niveau du liquide. La partie vide était recouverte de papier sans colle, et un filet d'eau la refroidissait continuellement. Avec ces précautions, on peut se garantir des explosions avec une certitude presque complète. Je dois ajouter que l'eau dont l'oxide de chlore s'est échappé n'est pas restée acide, ce qui montre que l'oxide n'a pas décomposé l'eau, et s'est séparé sans être altéré. La méthode d'analyse fut la même que celle employée pour le protoxide. Je ne donnerai que le résultat.

Oxigène.....	21	19	23,2
Chlore......	10	9	12

D'où il résulte que le deutoxide de chlore obtenu par la méthode de Stadion est mêlé d'oxigène, mais que ce

gaz a réellement la même composition que celui qui a été obtenu par M. Gay-Lussac.

Les chimistes trouveront beaucoup plus commode d'employer la méthode de Stadion : l'action est plus lente et plus régulière, les explosions de l'appareil infiniment moins fréquentes ; et si même on a l'attention de faire couler un peu d'eau froide sur la partie vide du tube quand la réaction semble s'accélérer, à l'aide d'une surveillance un peu active, on peut en quelque sorte faire disparaître toutes les chances de détonation.

On sait que le deutoxide de chlore change les alcalis oxigénés en un mélange de chlorure métallique, de chlorite et de chlorate. Si on fait arriver ce gaz sous une cloche remplie d'ammoniaque liquide, la liqueur prend une couleur jaune et en même temps des bulles de gaz arrivent à la partie supérieure de la cloche. J'ai analysé deux gaz obtenus dans ces expériences, et j'ai trouvé dans l'un 63 volumes et dans l'autre 70 volumes d'oxigène ; le reste était de l'azote. L'oxigène provient de celui qui est mêlé au deutoxide de chlore ; il arrive dans la cloche sous forme de grosses bulles : en même temps une multitude de petites bulles se manifestent, se dégagent de tous les points et viennent se mêler à l'oxigène. Le gaz qui se produit ainsi est de l'azote. Pour s'en assurer, on a tenu renversé un tube rempli d'une solution d'ammoniaque qui avait été traversée par un courant de deutoxide de chlore. Elle a continué pendant long-temps à laisser dégager du gaz, et celui-ci était de l'azote pur. On est arrivé au même résultat, en remplissant une cloche avec de l'ammoniaque et de la solution aqueuse de deutoxide et la renversant sur l'eau.

Les phénomènes précédens s'expliquent facilement. Il s'est fait du chlorite d'ammoniaque qui se décompose spontanément et avec lenteur en azote et en hydrochlorate acide.

Mais le deutoxide de chlore, en même temps qu'il forme de l'acide chloreux, donne aussi naissance à du chlorate. En effet, si on évapore le liquide ammoniacal à une douce chaleur, après qu'il a cessé de dégager de l'azote, il reste un sel blanc qui donne par l'acide sulfurique fort un gaz jaune d'odeur chlorée. Si on distille le sel, il se volatilise de l'hydrochlorate d'ammoniaque et il se produit un gaz qui contient du chlore, de l'acide hydrochlorique et de l'azote.

On se rappellera que Vauquelin a obtenu, en distillant du chlorate d'ammoniaque seul, de l'eau, de l'azote, du chlorure, de l'oxide d'azote et de l'hydrochlorate acide d'ammoniaque. On conçoit que les différences légères que j'ai observées dans les produits aient été causées par le mélange de l'hydrochlorate.

Ces observations m'ont conduit à faire quelques expériences que je vais rapporter ici.

Un mélange de chlorate de potasse et d'hydrochlorate d'ammoniaque, soumis à la chaleur, se décompose bien avant la température nécessaire pour porter l'acide sulfurique à l'ébullition. La décomposition est très-vive et il se dégage un gaz qui a très-fortement l'odeur de chlore.

Un mélange de chlorate de potasse et de sulfate d'ammoniaque se décompose avec chaleur et lumière, mais l'action est trop vive pour être convenablement étudiée; en ajoutant aux deux sels une proportion assez grande

de verre pilé, la décomposition se fait avec calme, et le mélange n'est pas porté à l'incandescence. Le gaz qui se dégage attaque le mercure, son odeur est celle du chlore, mais il est mêlé d'oxide. En effet, si on met en contact avec l'acide sulfurique faible la partie du mercure qui a été attaquée, il se fait du sulfate de mercure; si on fait passer le gaz à travers de l'eau, celle-ci prend une couleur jaune foncée. Dans une expérience, ce gaz a détoné spontanément dans l'appareil, et je suis toujours parvenu à produire cette détonation en faisant passer le gaz au sortir de l'appareil dans un tube chauffé par une lampe à esprit de vin.

Après avoir absorbé par le mercure tout ce qui pouvait se trouver de chlore et d'oxide de chlore, j'ai examiné le résidu et j'ai trouvé qu'il était formé pour la presque totalité d'azote, toujours mêlé à quelques centièmes d'oxigène.

En faisant passer un courant de deutoxide de chlore dans de l'alçool à 38°, la liqueur devient très-jaune, elle répand une odeur de fruitier en même temps que l'on reconnaît celle de l'oxide de chlore. Cette dernière odeur disparaît au bout de quelques heures, et on observe alors que le liquide alcoolique est acide. En le distillant avec la précaution de fractionner les produits, on obtient d'abord une liqueur d'une couleur jaune qui montre à peine une trace d'acidité et qui répand dans le laboratoire une odeur suave de fruit. La matière qui reste dans la cornue est très-acide, elle a l'odeur de l'acide acétique et elle précipite abondamment le nitrate d'argent. Le premier liquide éthéré s'altère en quelques heures, il se change en entier en éther acétique. Je ne doute pas que ce ne

ait de l'éther chloreux, mais il est si altérable et les moyens de l'obtenir sont si peu praticables, que j'ai dû renoncer à l'étudier davantage. Les belles expériences de M. Sérullas, sur la transformation de l'alcool en acide acétique par l'acide chlorique, nous donnent l'explication du changement en éther acétique qui se manifeste avec l'acide chloreux. Dans cette réaction, je n'ai pas vu se former de chlore, ce qui est d'ailleurs conforme à la théorie.

Ce même éther se produit en distillant sur le chlorate de potasse un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, mais l'expérience est des plus difficiles à conduire. Il y a une vive ébullition à chaque fois que l'on ajoute un fragment de chlorate dans la liqueur acide, il se dégage du chlore et le liquide distillé, jaune, se présente avec les caractères que j'ai signalés pour la liqueur éthérée préparée avec l'oxide de chlore. J'ai répété plusieurs fois cette expérience, mais avec des succès divers; toujours il s'est fait un mélange d'éther acétique et d'éther chloreux, quelquefois de l'éther acétique seul. L'opération présente tant de difficultés qu'il est à peu près impossible de s'en rendre maître.

Effet de la chaleur sur les chlorites.

Morin a reconnu que les dissolutions des chlorites exposées à la chaleur laissent dégager de l'oxigène avant l'ébullition, que sa séparation s'accélère de plus en plus et qu'elle est très-rapide à l'ébullition. Le liquide restant est un mélange de chlorure métallique, de chlorate et de chlorite indécomposé (*Ann. Ch. et Phys.*, XXXVII, 189).

MM. Penot et Schwartz de Mulhouse ont fait la même observation, et semblent considérer les produits comme le résultat de la décomposition de l'eau. M. Grouvelle avait annoncé que la dissolution de chlorure de chaux ne s'altère pas à l'ébullition prolongée, et qu'on peut l'évaporer à siccité, pourvu qu'on ne la dessèche pas; seulement, suivant ce chimiste, il se dégage une faible odeur de chlore (*Ann. Ch. et Phys.*, XVII, 37).

Morin et Welter nous apprennent qu'une chaleur brusque donne de l'oxigène, très-peu de chlore et de chlorure métallique, et le docteur Ure a observé que si la chaleur est conduite avec précaution, il se dégage du chlore, du protoxide de chlore, puis de l'oxigène.

Voici maintenant les faits tels que je les ai observés.

En soumettant à la distillation dans une cornue une dissolution concentrée de chlorite de chaux, la liqueur se trouble à l'ébullition par la précipitation d'un peu de chaux, et il se dégage en même temps que la vapeur d'eau une petite quantité d'oxigène dont l'apparition dure autant de temps que l'on soutient la distillation, et semble même s'accroître à mesure qu'elle avance. La liqueur de la cornue, très-concentrée, conserve fortement l'odeur propre au chlorite : l'ammoniaque y détermine immédiatement un dégagement abondant de gaz azote.

En continuant l'évaporation dans une capsule, bientôt le chlore se fait sentir, et son dégagement continue jusqu'à la fin. Le résidu desséché a perdu en totalité ou en grande partie l'odeur de l'acide chloreux, de sorte que la décomposition est assez complète.

Morin nous a appris qu'il se fait du chlorate. L'expé-

ience suivante met hors de doute qu'il s'en produit quand oxigène est dégagé seul à l'ébullition.

J'ai rempli de chlorite de chaux liquide un matras, et › l'ai entretenu pendant une heure à l'ébullition, en yant soin de préserver du feu la partie supérieure du atras, afin d'éviter qu'aucune portion de chlorite se esséchât contre ses parois. J'ai décomposé le liquide ar le carbonate de potasse, et j'ai fait cristalliser. J'ai btenu une énorme quantité de chlorate de potasse. Il st assez vraisemblable que l'acide chloreux se change n chlorate en perdant en même temps du chlore et un eu d'oxigène. Celui-ci se dégage ainsi que l'oxigène de atome de chaux, qui est transformé par le chlore en hlorure métallique.

La distillation du chlorite de soude a beaucoup de essemblance avec celle du chlorite de chaux, mais il se égage peu d'oxigène; aussi la liqueur très-concentrée t-elle à un haut degré l'odeur propre aux chlorites. Si n l'évapore à siccité, il se dégage un peu de chlore, ais le résidu est encore riche en chlorite. Ce n'est u'après trois ou quatre dissolutions et évaporations uccessives que le chlorite est entièrement détruit. Le ésidu est un mélange de sel marin et de chlorate de oude.

Le chlorite de potasse, que l'on considère généralement comme plus décomposable que le chlorite de soude, e comporte absolument de même au feu.

L'élévation de température et la présence de l'eau ont les deux circonstances qui déterminent le dégagement du chlore pendant la dessication des chlorites. En vaporant du chlorite de soude dans le vide, on observe

que vers la fin de l'évaporation il se produit quelque peu de chlore, mais en bien faible quantité. Si on soumet le résidu à la distillation avant qu'il ne soit parfaitement sec, on obtient beaucoup d'oxigène et un peu de chlore; mais ce dernier gaz cesse entièrement de se montrer quand la dessication du chlorite a été parfaite. On n'obtient plus alors que de l'oxigène et du chlorure de sodium. Ce résultat prouve que les chlorites peuvent être obtenus privés d'eau. Il s'accorde avec une expérience de Thomson, qui a obtenu du chlorite de chaux en faisant réagir le chlore sur la chaux vive.

Les résultats les plus saillans des expériences rapportées dans ce Mémoire, sont :

1°. Que le gaz appelé protoxide de chlore est un mélange de chlore et de deutoxide de chlore;

2°. Que les composés connus sous le nom de chlorures d'oxides, sont des mélanges d'un chlorure métallique avec un chlorite;

3°. Que l'acide chloreux est sans doute formé de 2 vol. de chlore et de 3 vol. d'oxigène;

4°. Que les substances minérales ou organiques mises en contact avec les chlorites s'oxident par l'oxigène de l'acide chloreux, et quelquefois par celui de sa base;

5°. Que le blanchiment par les chlorites résulte d'une oxigénation des élémens de la matière colorée par l'oxigène de l'acide chloreux;

6°. Que le chlore a une puissance de décoloration plus grande que celle des chlorites;

7°. Que le chlorure de chaux, en décomposant l'alcool, donne naissance à un nouvel éther, représenté par 2 atomes de chlore et 1 atome d'hydrogène percarboné;

8°. Que l'acide chloreux et l'ammoniaque peuvent s'unir sans se décomposer, mais que le composé qu'ils forment se détruit de lui-même en se transformant en eau, en chlore et en azote ;

9°. Que l'oxide de chlore obtenu par la méthode de Stadion est composé de 1 vol. de chlore et de 2 vol. d'oxigène, de même que celui obtenu par Davy ;

10°. Que l'acide chloreux peut devenir partie constituante d'un éther qui est singulièrement disposé à se transformer en éther acétique.

Sur *la Composition de différentes variétés de Phosphate de plomb brun ;*

Par M. Charles Kersten, a Freyberg.

L'objet de ce Mémoire est de faire connaître les recherches que j'ai faites sur la composition de diverses variétés de phosphate de plomb brun. Je donnerai les résultats dans l'ordre où je les ai obtenus, et je commencerai par la variété dont la composition intéressante m'a fait entreprendre mes recherches. Lorsqu'on eut découvert, il y a quelques mois, dans la mine de *Sonnenwirbel*, près de Freyberg, un minéral qui avait quelque analogie avec le phosphate de plomb brun, mais qui présentait aussi quelques différences, et notamment une plus faible pesanteur spécifique, M. Breithaupt

en fit l'examen minéralogique, et lui donna le nom de *Polysphærit*. Ce minéral se présente sous la forme de globules dont l'extérieur est couvert de petits cristaux, beaucoup trop petits pour qu'on puisse en déterminer la forme. L'intérieur de ces globules est polysphérique ; c'est de ce caractère qu'est dérivé le nom de ce minéral. Il appartient à l'ordre des spaths, d'après le système de M. Breithaupt, et à l'ordre des barytes, dans le système de M. Mohs.

Il est d'un brun de gérofle avec beaucoup de nuances plus claires ; il a une cassure rayonnée divergente très-fine, qui passe à la cassure conchoïde. Il a la même dureté que le carbonate de chaux cristallisé. Sa pesanteur spécifique est de 6,092.

M. Freiesleben est le premier qui ait fait connaître ce minéral dans ses *Travaux géognostiques*, t. VI, p. 148, où il en donne une description minéralogique complète. Il y en avait plusieurs échantillons dans sa collection des minéraux, qui appartient aujourd'hui à l'université de *Moscou*. Dans la description de cette collection, M. Fischer de Waldheim désigne ce minéral sous le nom de *plomb brun réniforme*.

Les résultats obtenus, pour la pesanteur spécifique de diverses variétés de phosphate de plomb, sont tous supérieurs à celle du minéral de Sonnenwirbel. M. Mohs donne 7.208 pour une variété d'un vert jaunâtre, 7.098 pour une variété verte de Zchopau, et M. G. Rose 7.054 pour une variété que M. Wohler a analysée. Le minéral de Sonnenwirbel n'ayant qu'une pesanteur spécifique de 6.092, une différence aussi notable devait faire présumer qu'il y avait également une différence

ntielle dans sa constitution chimique, et que la base y t peut-être remplacée par une autre d'une moindre anteur spécifique que celle du phosphate de plomb t. C'est pour vérifier cette conjecture que j'ai en-pris l'analyse du minéral au moyen de plusieurs antillons très-purs que M. de Weissenbach a eu la nplaisance de m'envoyer.

Recherches préliminaires.

En chauffant le minéral dans une pince de platine, il se boursouffle d'abord, et ensuite se fond en émail à e plus grande chaleur. Dans cette expérience, la nme de la lampe est colorée en vert. Lorsqu'on met e petite quantité du minéral dans un globule fondu phosphate de soude, on observe également un bour-ufflement, et il se dégage une odeur d'acide hydro-lorique.

Quand on traite le minéral sur un charbon avec du bonate de soude, il se forme beaucoup de petits glo-les de plomb, et il reste une scorie brune. On n'y narque pas l'odeur d'arsenic. Le minéral fondu avec l'acide borique et du fer métallique donne du phos-hure de fer et du plomb métallique.

Je l'ai traité par l'acide nitrique concentré; il s'y sout très-facilement et très-promptement sans l'aide la chaleur et sans effervescence. La dissolution est in-lore. On voit se former dans la liqueur des cristaux nitrate de plomb et également de chlorure de plomb, aiguilles très-fines. Cette solution a présenté les opriétés suivantes :

Le nitrate d'argent y a formé un précipité de chlorure d'argent. Par un courant de gaz hydrogène sulfuré, on a obtenu un précipité brun qui n'était composé que de sulfure de plomb. En continuant plus long-temps le passage du gaz à travers la solution, il ne s'est formé qu'un très-léger dépôt de soufre.

Dans la liqueur dont le plomb avait été précipité par le gaz hydrogène sulfuré, l'hydrosulfate d'ammoniaque a formé un précipité blanc que je crus d'abord contenir de l'alumine; on m'avait en effet assuré que le chalumeau faisait reconnaître la présence de cette base dans ce minéral; mais je reconnus ensuite que ce précipité était du sous-phosphate de chaux. Pour être tout-à-fait assuré de l'absence de l'alumine dans ce minéral, j'en ai fondu 2 parties avec 6 parties de carbonate de soude et 4 ½ parties de silice pure, suivant le procédé de M. Berzelius. Ce mélange fondu a été dissous dans l'eau, et le résidu traité par l'acide hydrochlorique. On a séparé à l'ordinaire la silice et essayé la liqueur, mais on n'y a trouvé qu'une grande quantité de chaux, et on n'a pu y découvrir la moindre trace d'alumine. En effet la dissolution du minéral, purgée de plomb par le gaz hydrogène sulfuré, était précipitée par l'acide sulfurique et par l'oxalate de potasse.

La chaux ayant été séparée par l'acide sulfurique étendu d'alcool, la liqueur ne contenait plus aucune base. Par le nitrate d'argent, on a obtenu un précipité jaunâtre qui se dissolvait facilement dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque caustique. Pour m'assurer si l'acide fluorique entrait dans la composition de ce minéral, j'en ai chauffé dans un creuset de platine avec de

l'acide sulfurique concentré : après l'opération, une plaque de verre qui avait été placée sur le creuset était très-attaquée. J'ai répété cette expérience plusieurs fois, et j'ai toujours obtenu le même résultat. Il suit de ces essais que le *polysphærit* est composé de plomb, de chaux, d'acide phosphorique, de chlore et de fluore.

Recherches quantitatives.

Pour trouver la composition quantitative de ce minéral, j'en ai fait trois analyses. Voici la marche que j'ai suivie :

(*a*) Un gramme du minéral, pulvérisé très-fin, a été traité par l'acide nitrique, et à froid, pour qu'il n'y eût point de dégagement d'acide muriatique. La liqueur, étendue d'eau, a été précipitée par du nitrate d'argent. D'après trois analyses, j'ai obtenu $0^g,106$ de muriate d'argent (1), qui contenaient $0^g,0200$ d'acide muriatique, ou $0^g,02765$ de chlore.

(*b*) Après avoir séparé l'argent ajouté en excès par quelques gouttes d'acide hydrochlorique, et bien lavé le précipité par l'eau chaude, j'ai fait passer dans la liqueur un courant de gaz hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb. Le sulfure de plomb a été transformé, dans deux analyses, en sulfate, à l'aide de l'acide nitrique

---

(1) Ces recherches étant en rapport avec celles faites par M. Wohler sur le phosphate de plomb vert et celles faites par M. G. Rose sur l'apatite, j'ai suivi leurs calculs pour pouvoir facilement comparer leurs résultats avec les miens.

concentré. Ces précipités contenaient $0^s,7117$ d'oxide de plomb, ou $0^s,670$ de plomb métallique.

(c) Pour déterminer la quantité de chaux, on l'a précipitée, à l'aide de l'acide sulfurique étendu d'alcool, de la dissolution précédente, après l'avoir chauffée et avoir séparé le soufre provenant de la décomposition du gaz hydrogène sulfuré; j'ai filtré le sulfate de chaux bien volumineux, et j'ai concentré la liqueur pour en séparer une autre partie que j'ai ajoutée à la première. Le poids du sulfate de chaux calciné était $0^s,1558$, qui contiennent 0,0617 de chaux pure.

Ayant déterminé très-exactement par trois analyses le chlore, le plomb et la chaux, on a trouvé, par différence, les quantités d'acide phosphorique et d'acide fluorique contenues dans le minéral.

L'analyse a donné :

72,17 oxide de plomb,
6,47 chaux;
2,00 acide muriatique;
19,36 acide phosphorique, acide fluorique et perte.

100,00.

En considérant les résultats de l'analyse précédente, on voit qu'ils présentent quelques rapports avec les résultats des analyses des phosphates et arséniates de plomb par M. Wohler, mais qu'ils en diffèrent d'une manière remarquable, en ce que le phosphate de plomb brun analysé, outre les parties composantes essentielles et ordinaires, phosphate et chlorure de plomb, en

contient encore deux autres, savoir : le *fluore* et la *chaux*, qu'on *n'a pas encore trouvés* dans ces minerais, et que ce minéral présente ainsi une combinaison exacte de substances que l'on n'a pas encore trouvées ensemble dans le règne minéral.

Mais on acquerra bientôt une juste idée de la manière dont le chlore, le fluore et le plomb sont combinés dans le minéral analysé, en considérant les recherches faites par M. Wohler sur les phosphates et arséniates de plomb, et celles de M. G. Rose sur les apatites.

Il résulte des premières, que le plomb phosphaté vert est composé d'un atome de chlorure de plomb et de 3 atomes de sous-phosphate ou sous-arséniate de plomb, et que l'acide phosphorique et l'acide arsénique se substituent dans ces minéraux dans des proportions indéfinies, ou même complètement, sans qu'il en résulte un changement dans le système de cristallisation, ou dans la proportion relative, entre le plomb dans le sel basique et le plomb dans le chlorure.

Les recherches de M. G. Rose sur la nature chimique des apatites donnent le résultat, que ce minéral est isomorphe avec le plomb phosphaté ou arséniaté, et qu'il y a pour ces deux espèces de minéraux la formule chimique suivante :

$$R\left\{\begin{matrix}\underline{Cl}\\ \underline{F}\end{matrix}\right. + 3R^{3}\left\}\begin{matrix}\dddot{P}\\ \underline{\dddot{A}}\end{matrix}\right..$$

Dans cette formule, R est le radical. Les apatites ne diffèrent des plombs phosphatés, sous le rapport chi-

mique, que par le genre des substitutions qui s'y opèrent. Dans le premier de ces minéraux, elles ont lieu entre le chlore et le fluore ; et dans le second, entre l'acide phosphorique et l'acide arsénique. Dans l'apatite, R est le calcium, et dans le phosphate de plomb vert, R est le plomb.

Quand on compare le résultat de l'analyse des espèces minéralogiques dont il vient d'être parlé, avec celui que j'ai obtenu du *polysphærit*, on remarque facilement les rapports qui existent entre eux. Le *polysphærit* doit être considéré comme un phosphate de plomb, dans lequel une partie du plomb est remplacée par de la chaux, et une partie du chlore par du fluore. Mais quoique cette manière de considérer ce minéral donne une idée très-vraisemblable de sa composition, et quoique l'analyse ait fait connaître le rapport qui existe entre le chlorure, le fluorure et les sels basiques, il reste pourtant à déterminer le mode de combinaison du chlore et du fluore avec la chaux et avec le plomb; c'est-à-dire, on peut admettre, ou que dans le minéral analysé le chlore et le fluore sont combinés tous deux avec le plomb, ou bien que le chlore seul est combiné avec le plomb à l'état de chlorure de plomb, et que le fluore est combiné avec une partie de la chaux à l'état de fluorure de chaux. Dans le premier cas, la formule chimique du minéral analysé sera :

$$Pb \left.\begin{matrix} \underline{Cl} \\ \underline{F} \end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix} \dot{P}b^3 \\ \dot{C}a^3 \end{matrix}\right\} \underline{\ddot{P}}$$

Dans le second :

$$\left.\begin{matrix} Pb\ \underline{Cl} \\ Ca\ \underline{F} \end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix} \dot{P}b^{3} \\ \dot{C}a^{3} \end{matrix}\right\} \underline{\dddot{P}}.$$

Il est très-vraisemblable que c'est cette dernière formule, et par conséquent la seconde supposition qui est la véritable, d'après plusieurs circonstances dont nous ferons mention plus tard, et principalement d'après l'observation que nous avons faite, que parmi toutes les variétés de plomb phosphaté brun que nous avons analysées, celles qui contenaient du fluore, contenaient aussi de la chaux, et réciproquement que toutes les variétés dans la composition desquelles il n'entrait pas de chaux, ne contenaient pas non plus de fluore. En adoptant cette opinion, il est facile, au moyen des poids atomiques de M. Berzelius, de déterminer par le calcul les proportions de l'acide phosphorique et du fluore que le minéral contient, et qui n'ont pas été déterminées par l'expérience. En prenant pour base du calcul les quantités de plomb et de chlore obtenues par l'analyse, nous déterminerons par une simple équation les quantités de fluorure de chaux et de sous-phosphate de plomb contenues dans le *polysphærit*, d'où nous conclurons le reste.

Ainsi le minéral analysé, calculé d'après la dernière formule, est composé ainsi qu'il suit :

Chlorure de plomb	= 10,838	contenant	8,073	de plomb.
Fluorure de calcium	= 1,094		0,567	de calcium.
Sous-phosphate de plomb	= 77,015		58,918	de plomb.
Sous-phophate de chaux	= 11,053		6,025	de chaux.
	100,00			

Le résultat calculé confirme entièrement l'idée que nous nous étions faite du mode de combinaison des substances obtenues de ce minéral. Par notre analyse, dont en même temps il tend à prouver l'exactitude, l'accord parfait de la quantité de chaux calculée avec celle trouvée par l'expérience, est d'autant plus remarquable qu'il est plus difficile de trouver par l'analyse, dans le cas précédent, la quantité de chaux avec la même exactitude que celles de l'oxide de plomb et du chlore.

Si, au contraire, on suit la dernière opinion, suivant laquelle, dans notre minéral, le fluore serait comme le chlore combiné avec le plomb (ce qui me semble moins probable), alors, en prenant pour base du calcul les quantités de plomb et de chlore trouvées par l'expérience, voilà quelle serait sa composition :

Chlorure de plomb	= 10,838	contenant	8,073	de plomb	66,991.
Fluorure de plomb	= 3,398		2,871		
Sous-phosphate de plomb	= 73,225		56,047		
Sous-phosphate de chaux	= 12,509		6,875	de chaux	

Les recherches précédentes sur le phosphate de plomb brun, appelé *polysphærit*, font voir que dans ce minéral une partie du plomb du phosphate est remplacée par la chaux, et une partie du chlore par le fluore, sans qu'il en résulte, dans la formule qui représente sa composition, une différence essentielle d'avec la formule qui représente les phosphates de plomb verts. Cette remarque m'a donné lieu de penser qu'il était probable qu'on devait rencontrer dans la nature d'autres phosphates de plomb dans la composition desquels on trouverait également de la chaux et du fluore. Cette conjec-

ture me détermina à examiner chimiquement différentes variétés de phosphates de plomb bruns, particulièrement celles dans lesquelles je reconnaîtrais une pesanteur pécifique plus petite.

Ayant suivi dans leur examen la même marche que j'ai adoptée dans l'analyse du minéral appelé *polysphærit*, les détails étendus que j'ai donnés ci-dessus sur les diverses opérations de cette analyse me permettront de rendre compte d'une manière plus abrégée des analyses suivantes.

II. *Phosphate de plomb brun globuleux de Mies.*

On trouve à Mies en Bohême, dans un filon composé de quartz et de galène très-pauvre en argent, traversant un schiste argileux, du phosphate de plomb brun en plusieurs variétés très-différentes entre elles, sous le rapport de la forme, de la pesanteur spécifique et de la couleur. L'échantillon que je choisis pour la présente analyse était sous forme de globules de 3 lignes de diamètre, d'une couleur brune tirant au jaunâtre, implantés sur de la galène. Leur cassure était conchoïde, et quelques-uns étaient un peu cristallins à la surface. Leur pesanteur spécifique était 6,444, d'après M. Breithaupt.

Lorsqu'on chauffe ce minéral avec de l'acide sulfurique, dans un creuset de platine couvert d'une plaque de verre, celle-ci est toujours très-attaquée. En le chauffant au chalumeau dans une pince de platine, il fond en émail : dans cette expérience, la pointe de la flamme est colorée en vert. Fondu avec addition de soude, on a obtenu du plomb métallique et une scorie brune. On

n'a eu dans cet essai aucune trace d'odeur d'arsenic. La dissolution du minéral, après en avoir précipité le plomb par un courant de gaz hydrogène sulfuré, était troublée par l'acide sulfurique étendu d'alcool, et également par l'oxalate de potasse ; mais en faisant passer de nouveau dans la solution un courant du même gaz, il ne s'est formé qu'un léger dépôt de soufre. Il résulte de cette expérience qu'il n'y a pas une trace d'acide arsénique dans ce minéral.

Voici les parties composantes obtenues de ce minéral, d'après deux analyses :

75,830 oxide de plomb ;
2,110 acide muriatique ;
3,711 chaux ;
18,349 acide phosphorique, acide fluorique, trace d'oxide de fer et perte.

100,000.

D'après les quantités d'oxide de plomb et de chlore trouvées par l'analyse, on peut, en faisant un calcul analogue à celui qu'on a adopté ci-dessus, considérer le phosphate de plomb brun globuleux de Mies en Bohême comme composé ainsi qu'il suit :

Chlorure de plomb........	10,642 ;
Fluorure de calcium.......	0,248 ;
Sous-phosphate de plomb...	81,651 ;
Sous-phosphate de chaux...	7,457.
	99,998.

III. *Phosphate de plomb brun cristallisé de Mies.*

L'échantillon qui a servi à l'analyse était en prismes de 4 lignes de long sur 2 lignes de large, et d'une couleur brune. Les cristaux étaient un peu transparens, et les prismes étaient terminés par une face rude ($R - \infty$). On a trouvé leur pesanteur spécifique de 6,983. En chauffant ce minéral avec de l'acide sulfurique concentré dans un creuset de platine recouvert d'une plaque de verre, celle-ci a été attaquée et a perdu son éclat. Par le chalumeau, on a obtenu les mêmes phénomènes observés avec la variété précédente.

Cent parties ont donné :

81,330 oxide de plomb ;
1,909 acide muriatique ;
0,430 chaux ;
16,331 acide phosphorique, acide fluorique et perte;

100,000 ;

d'où l'on déduit, pour la composition chimique du phosphate de plomb brun cristallisé de Mies, le résultat calculé suivant :

Chlorure de plomb........	9,664 ;
Fluorure de calcium.......	0,219 ;
Sous-phosphate de plomb...	89,268 ;
Sous-phosphate de chaux...	0,848.
	99,999.

IV. *Phosphate de plomb cristallisé de Bleystadt en Bohême.*

Cette variété est bien connue comme la plus belle et la mieux caractérisée. Elle forme des prismes allongés, tout-à-fait transparens, d'une couleur brune. Je dois à M. Breithaupt les cristaux qui ont servi à l'analyse suivante.

La pesanteur spécifique de cette variété est de 7,009. Elle se fendille au chalumeau, puis elle fond et donne par le refroidissement un bouton polyédrique; la flamme de la lampe est colorée en vert. Quand on fond ce minéral en ajoutant du carbonate de soude, on obtient du plomb métallique, sans le moindre dégagement d'odeur d'arsenic. En le traitant avec de l'acide sulfurique concentré, la présence du fluore se manifeste. La dissolution, après en avoir séparé le plomb par du gaz hydrogène sulfuré, a été précipitée par l'acide sulfurique étendu d'alcool, et par l'oxalate de potasse. Faisant ensuite passer de nouveau le courant de gaz à travers la liqueur, il s'est formé seulement un très-faible précipité de soufre. Sur cent parties de ce minéral, on a obtenu :

81,460	oxide de plomb ;
1,956	acide muriatique ;
0,320	chaux ;
16,264	acide phosphorique, acide fluorique et perte.
100,000.	

Il résulte de là, d'après le calcul déjà suivi, que le phosphate de plomb brun cristallisé de *Bleystadt* en Bohême est composé de :

Chlorure de plomb........	9,918 ;
Fluorure de plomb........	0,137 ;
Sous-phosphate de plomb...	89,174 ;
Sous-phosphate de chaux...	0,771.
	100,000.

V. *Phosphate de plomb brun cristallisé d'Angleterre.*

Cette variété se trouve, sur de la galène et du quartz, en aiguilles fines parfaitement transparentes et d'une couleur brune foncée. Je ne puis pas indiquer exactement l'endroit d'où elle vient. Je l'ai achetée à Lyon de M. Lafont, naturaliste, avec une étiquette qui ne contenait aucune indication plus précise.

Traité par le chalumeau, ce minéral présente les mêmes phénomènes que les variétés analysées ci-dessus, et on n'a pas reconnu la présence de l'arsenic après l'avoir fondu avec addition de carbonate de soude. Je n'ai pas réussi davantage à découvrir des traces de ce métal en examinant sa dissolution d'après le mode déjà décrit. Lorsque j'ai traité des cristaux avec de l'acide sulfurique concentré dans un creuset de platine, j'ai observé que la plaque de verre qui couvrait le creuset était corrodée, mais très-légèrement. J'ai aussi constaté la présence de la chaux dans ce minéral, au moyen de l'acide sulfurique et de l'oxalate de potasse versés dans la solution, après en avoir préalablement séparé le

plomb. La petite quantité de ce minéral qui était à ma disposition ne m'a permis d'effectuer l'analyse que sur 0^{g},9.

Cent parties contiennent :

82,083	oxide de plomb ;
1,990	acide muriatique ;
0,320	chaux ;
15,607	acide phosphorique, acide fluorique et perte ;
100,000 ;	

d'où il suit que le phosphate de plomb brun cristallisé d'Angleterre est composé de :

Chlorure de plomb........	10,074 ;
Fluorure de calcium.......	0,130 ;
Sous-phosphate de plomb...	89,110 ;
Sous-phosphate de chaux....	0,682.
	99,996.

VI. *Phosphate de plomb brun amorphe de Freyberg.*

Cette variété provient de la mine de *Niclas* ; elle m'a été donnée par M. Freiesleben, qui l'a décrite dans ses travaux géognostiques. (*Geognostische Arbeiten*, t. VI, p. 147.) Ce minéral, traité par le chalumeau, donne les mêmes résultats que les variétés précédentes. Il ne contient point d'arsenic. Chauffé avec de l'acide sulfurique, on obtient des indices de la présence de l'acide fluorique. Après avoir séparé le plomb de la dissolution par le gaz hydrogène sulfuré, l'acide sulfurique a formé

dans la liqueur un précipité de sulfate de chaux, et l'oxalate de potasse un d'oxalate de chaux. Par le nitrate d'argent, j'ai obtenu, en opérant avec précaution, un précipité jaune de phosphate d'argent. Il s'ensuit que cette variété de phosphate de plomb brun a la même composition que les variétés déjà analysées, et qu'il contient de la chaux et du fluore. La petite quantité de ce minéral qui était à ma disposition ne m'a pas permis de faire les recherches nécessaires pour déterminer les proportions.

VII. *Phosphate de plomb brun cristallisé de Poullaouen* (*département du Finistère*).

Cette variété, une des plus connues et des mieux caractérisées, se présente en prismes hexagonaux allongés, accolés ensemble. Les prismes sont souvent couverts à leur surface d'une mince couche brune, que j'ai trouvée composée de sous-phosphate de fer et de sous-phosphate de plomb. La pesanteur spécifique des cristaux, nettoyés de cette croûte, est de 7,048. Traité par le chalumeau sans addition au bout d'une pince de platine, ce minéral fond en globule polyédrique, en colorant la flamme en vert. Lorsqu'on chauffe un petit fragment d'un cristal au milieu d'un globule fondu de sel microcosmique, il se produit un boursoufflement considérable. Avec de la soude on obtient du plomb métallique, mais sans le moindre indice d'arsenic. En soumettant ce minéral aux mêmes épreuves employées ci-dessus pour constater la présence du fluore et de la chaux, on n'en a reconnu aucune trace. Il résulte de

ces expériences qu'il renferme seulement du *chlorure de plomb* et du *phosphate de plomb*. D'après deux analyses faites sur 4 grammes de cristaux tout-à-fait nettoyés à leurs surfaces, ce minéral est composé de :

82,301 oxide de plomb ;
1,989 acide muriatique ;
15,710 acide phosphorique, trace d'oxide de fer et perte.

100,000.

Ou :

10,09 = 1 atome chlorure de plomb ;
89,91 = 3 atomes sous-phosphate de plomb.

100,000.

VIII. *Phosphate de plomb brun amorphe de Poullaouen.*

Pour mieux constater que le phosphate de plomb de Poullaouen ne contenait ni fluore, ni chaux, et pour rassembler le plus de faits possible pour me former une juste idée de la nature chimique de cette espèce minéralogique, j'ai encore analysé une autre variété de Poullaouen qui formait des masses amorphes. La couleur était d'un brun jaunâtre, et en quelques parties d'un brun de cheveux. J'ai trouvé la pesanteur spécifique de 7,050. Cette variété a donné au chalumeau les mêmes résultats que la variété cristallisée, et je n'y ai reconnu ni arsenic, ni chaux, ni fluore. 100 parties de ce minéral sont composées de :

82,290 oxide de plomb ;
1,989 acide muriatique ;
15,721 acide phosphorique, une trace d'oxide de fer, et perte ;

100,000 ;

l'où il résulte que le phosphate de plomb brun amorphe de Poullaouen est composé de :

10,069 = 1 atome de chlorure de plomb ;
89,931 = 3 atomes de sous-phosphate de plomb.

100,000.

Le tableau suivant présente les résultats des différentes variétés de phosphate de plomb brun analysées.

PHOSPHATES DE PLOMB BRUN	PESANTEUR spécifique	CHLORURE de plomb.	FLUORURE de calcium.	$\frac{2}{3}$ PHOSPHATE de chaux.	$\frac{8}{3}$ PHOSPHATE de plomb.	OXIDE DE FER.	SOMME.
De la mine de Sonnenwirbel, près Freyberg, polysphærit,	6,092	10,838	1,094	11,053	77,015	—	100,000
De Mies, amorphe,	6,444	10,642	0,248	7,457	81,651	trace	99,998
De Mies, cristallisé,	6,983	9,664	0,219	0,848	89,268	—	99,999
De Bleystadt, cristallisé,	7,009	9,918	0,137	0,771	89,174	—	100,000
D'Angleterre, cristallisé,	—	10,704	0,130	6,682	89,110	—	99,996
De Poullaouen, cristallisé,	7,048	10,090	—	—	89,910	trace	100,000
De Poullaouen, amorphe,	7,054	10,069	—	—	89,931	trace	100,000

M. Wohler a conclu, comme nous l'avons déjà dit, de ses recherches sur quatre variétés de phosphate de plomb vert, que l'acide arsénique se substitue à l'acide phosphorique dans des proportions variables, et même entièrement, sans qu'il en résulte aucun changement,

ni dans le système de cristallisation, ni dans la proportion relative entre le plomb du sel basique et le plomb du chlorure. Nous croyons de même que les résultats des sept analyses de phosphates de plomb *brun* qui viennent d'être exposées, conduisent aux remarques suivantes.

I. Les minerais appelés *phosphates de plomb bruns* sont des combinaisons, tantôt d'un atome de chlorure de plomb et de fluorure de calcium, avec trois atomes de $\frac{1}{3}$ phosphate de plomb, tantôt d'un atome de chlorure de plomb avec trois atomes de phosphate de plomb. La formule chimique est, dans le premier cas :

$$\left.\begin{matrix} Pb\ \underline{Cl} \\ \underline{F}\ Ca \end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix}\dot{Pb}^3\\ \dot{Ca}^3\end{matrix}\right\} \underline{\overset{.....}{P}};$$

dans le second cas :

$$Pb\ \underline{Cl} + 3\ \dot{Pb}\ \underline{\overset{.....}{P}}.$$

II. Dans le plus grand nombre de ces minerais, une partie de l'oxide de plomb est remplacée par de la chaux, comme M. G. Rose l'a déjà pensé.

III. Le phosphate de plomb brun est *isomorphe* à l'apatite, comme le phosphate de plomb vert, et, tant par sa combinaison chimique que par sa pesanteur spécifique, il forme pour ainsi dire la *liaison* entre ces deux espèces minérales.

IV. La pesanteur spécifique est dans six variétés analysées plus petite que celle du plomb phosphaté vert, et elle est en proportion inverse de la quantité de fluore et de chaux qui fait partie de la composition. En effet,

lorsque la quantité de fluore et de chaux est plus considérable, la pesanteur spécifique est plus faible.

V. La présence du fluore paraît entraîner nécessairement la présence de la chaux, et réciproquement; car, dans toutes les variétés de phosphate de plomb brun que nous avons soumises à l'analyse, celles où nous avons obtenu du *fluore* nous ont donné de la *chaux*, et partout où nous avons trouvé de la chaux, nous avons constaté la présence du fluore. Cette observation m'a porté à admettre que le fluore était en combinaison avec de la chaux, et, d'après cette supposition, à ne considérer comme combinée avec l'acide phosphorique que la quantité de chaux excédant celle qui devait être en combinaison avec le fluore.

VI. Toutes les variétés de phosphates de plomb *bruns* sont absolument exemptes d'*acide arsénique*.

IX. *Le chlore est isomorphe au fluore, et l'oxide de plomb à la chaux.*

Les résultats des analyses précédentes ne paraissent pas être tout-à-fait sans intérêt pour la chimie en général. Il en résulte en outre une nouvelle preuve, que l'oxide de plomb et la chaux sont isomorphes. M. Mitscherlich a le premier conclu ce fait, de l'observation du carbonate de plomb et de l'arragonite; depuis, M. Heeren a reconnu l'isomorphie de l'hyposulfate de plomb et de l'hyposulfate de chaux; M. Gustave Rose celle du phosphate de plomb vert et de l'apatite; enfin M. Levy a découvert celle du tungstate de plomb et du

tungstate de chaux. Les recherches précédentes en fournissent un cinquième exemple.

L'analyse suivante, que j'ai eu occasion de faire après avoir terminé les précédentes, m'a paru mériter d'y faire suite à cause des rapports qu'elle a avec elles.

Analyse de l'Hedyphan.

M. Breithaupt a donné récemment le nom d'*hedyphan* à un minéral qui se trouve à *Longbarnshyttan* en Suède, avec du grenat brunâtre et du manganèse rouge siliceux, et dont la description a été publiée dans le deuxième cahier du *Allgemeine journal der Chemie*, par M. Schweigger-Seidel, tome III, 1830. Ce minéral fait partie de l'ordre des spaths, d'après le système de M. Breithaupt, et de l'ordre des barytes dans le système de M. Mohs. Il est d'un blanc grisâtre, translucide, d'un éclat adamantin, passant quelquefois à l'éclat gras. On ne l'a trouvé jusqu'ici qu'en masses qui paraissent traversées de beaucoup de fentes. Sa dureté tient le milieu entre celles du carbonate et du fluate de chaux.

A.) *Recherches préliminaires.*

Ce minéral fond au chalumeau en un globule opaque, non polyédrique, et colore la flamme de la lampe en bleu verdâtre, sans exhaler aucune odeur. Lorsqu'on en met un petit fragment dans un globule fondu de phosphate de soude, et qu'on continue de chauffer, on observe un boursoufflement et l'odeur de l'acide hydrochlorique. Un fragment fondu sur un charbon donne

s globules de plomb métallique, en dégageant une
mée blanche et une odeur d'arsenic. Le résidu de cet
sai est une scorie qui n'est pas réductible dans la
mme intérieure, mais dont la surface devient polyé-
ique en refroidissant. La recherche de l'acide fluorique
été faite sur un gramme, et répétée deux fois sans en
btenir d'indices. Ce minéral se dissout avec facilité
ns l'acide nitrique sans dégagement de gaz. La disso-
tion, qui est incolore, est précipitée par le nitrate
argent. Ce précipité, d'une couleur rouge, se dissout
n grande partie dans l'acide nitrique étendu d'eau ; le
sidu se colore en violet à la lumière, et se dissout
ns l'ammoniaque caustique. Après avoir précipité de
solution, d'abord le plomb, et ensuite l'arsenic, par
n courant de gaz hydrogène sulfuré, et avoir continué
action de ce courant jusqu'à ce qu'il ne se forme plus
ucun précipité, on a partagé la solution en deux par-
es ; dans l'une on a versé du nitrate d'argent, ce qui
produit un précipité blanc qui, fondu au chalumeau,
donné un globule polyédrique. A l'autre partie on a
outé de l'acide sulfurique, qui y a formé un préci-
té de sulfate de chaux. L'oxalate de potasse a donné
galement un précipité abondant.

Recherches quantitatives.

(*A*) 3 grammes du minéral ayant été dissous à froid
ns l'acide nitrique, la liqueur étendue d'eau a été préci-
itée par le nitrate d'argent. On a lavé par l'eau chaude le
lorure d'argent, dont le poids moyen, obtenu par deux
alyses parfaitement concordantes, a été trouvé de

$0^{g},3131$, ce qui correspond à $0^{g},06087$ ou à $2^{g},029$ pour cent d'acide muriatique dans le minéral.

(*B*) Dans la liqueur restante, après avoir d'abord séparé, au moyen de l'acide hydrochlorique, l'argent qui s'y trouvait en excès, et avoir bien lavé le précipité, on a fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré, qu'on a continué jusqu'à ce qu'il cessât de former un précipité noir (1). Ensuite on a traité le sulfure par l'acide ni-

(1) En précipitant le plomb par le gaz hydrogène sulfuré, préparé avec du sulfure de fer factice et de l'acide hydrochlorique, j'ai obtenu, dans les analyses de l'hedyphan et du polysphærit, des précipités d'une couleur *cramoisi*. Ces précipités prenaient ensuite une couleur noire; mais en les séparant promptement de la liqueur par filtration, ils gardaient leur couleur primitive. J'en ai soumis une petite quantité à l'influence de la lumière et de l'air pendant six semaines, sans avoir observé un changement dans la couleur. On sait qu'en précipitant le plomb par le gaz hydrogène sulfuré, il se forme au commencement de l'opération des précipités d'une couleur brun-rougeâtre, et que les précipités par les hépars présentent le même phénomène. Mais les couleurs de ces derniers précipités ne sont pas du tout constantes, et diffèrent beaucoup de celles que j'ai observées dans mes précipités. Je ne sais pas encore sous quelle circonstance ces précipités cramoisis se forment, mais il me semble que cela tient principalement à la présence d'un excès d'acide hydrochlorique dans la dissolution du plomb phosphaté. Ces précipités sont composés de plomb et de soufre; mais peut-être ce dernier s'y trouve-t-il dans une proportion plus grande que dans la galène? Je me suis bien assuré que ces précipités ne con-

ue concentré pour le transformer en sulfate. On en ıtenu 2g,0798 qui contiennent 1g,5885=52g,95 pour : d'oxide de plomb.

C) Alors j'ai précipité l'arsenic par le même gaz que fait passer par la dissolution jusqu'à ce qu'il ne ormât plus de précipité. Ensuite on a chauffé la liur (1), et on a fait repasser ce gaz, mais sans effet. sulfure d'arsenic a été traité par l'acide nitrique bien centré pour transformer l'arsenic et le soufre en les. De la liqueur, j'ai précipité l'acide sulfurique le chlorure de barium. Le poids du sulfate de baryte servi à calculer celui de l'arsenic du sulfure. J'en ai

---

ıient point d'arsenic, et qu'ils n'étaient pas la combiıon basique de sulfure d'arsenic et de sulfure de plomb, uelle présente à peu près la même couleur. J'ai obtenu lement de ces précipités dans l'analyse du polysphærit, ne contient pas une trace d'arsenic. Je me propose de e des expériences pour constater les circonstances sous quelles ces précipités se forment

1) En chauffant les liqueurs d'où l'arsenic avait été préité par le gaz hydrogène sulfuré, j'ai senti souvent une ur désagréable analogue à celle de l'ail ou du sélénium. a m'a déterminé à rechercher si les diverses variétés de sphates de plomb contenaient de l'acide sélénique; mais n'ai pu en découvrir la moindre trace. Cette odeur n'at point d'analogie avec celle que le gaz hydrogène imexhale; il semble vraisemblable que cette odeur provient ne combinaison gazeuze qui se forme, en ce que le gaz lrogène, en échappant de la liqueur, dissout du sule d'arsenic ou de l'arsenic.

obtenu 0^{g},4464 qui se combinent avec 0^{g},237 d'oxigène et forment 0^{g},6834 ou 22^{g},78 pour cent d'acide arsenique.

(*D*) On a ensuite ajouté de l'alcool dans la liqueur provenant de l'opération précédente, et la chaux qu'elle contenait a été dosée par l'acide sulfurique. On a obtenu 1^{g},0267 de sulfate de chaux calciné qui correspondent à 0^{g},42102 ou 14^{g},034 pour cent de chaux pure contenue dans ce minéral.

Les quantités de chlore, de plomb, d'acide arsenique et de chaux contenues dans ce minéral ayant été dosées par deux analyses avec le plus grand soin, on a déterminé celle de l'acide phosphorique par différence.

Voici les résultats de deux analyses faites sur 3 gr. d'*hedyphan* :

1^{g},58850	oxide de plomb;
0 ,06087	acide muriatique;
0 ,42102	chaux;
0 ,68340	acide arsenique;
0 ,24621	acide phosphorique et perte.
3 ,00000	

L'hedyphan est donc composé, sur 100 parties, de :

52^{g},950	oxide de plomb;
2 ,029	acide muriatique;
14 ,034	chaux;
22 ,780	acide arsenique;
8 ,207	acide phosphorique et perte.
100 ,000	

Ou de :

$10^{g},289$	chlorure de plomb ;
60 ,100	sous-arseniate de plomb,
12 ,980	sous-arseniate de chaux ;
15 ,510	sous-phosphate de chaux ;
1 ,121	perte.
100 ,000	

Cette composition s'accorde assez bien avec la formule

$$Pb\,\underline{Cl} + 3\left\{\begin{array}{l}\dot{Pb}^3\,\underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}}\\ \dot{Ca}\,\underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}.\end{array}\right.$$

Les résultats de l'analyse de l'hedyphan sont en harmonie avec les raisonnemens que nous nous sommes permis de faire à la fin des recherches sur diverses variétés de *phosphate de plomb brun*. L'hedyphan forme un composé défini qu'on n'avait pas encore observé dans le règne minéral, mais dont l'existence pouvait être pressentie, depuis qu'on connaît l'isomorphisme des substances qui le composent. L'hedyphan est isomorphe à l'apatite et aux phosphates de plomb vert et brun, et il paraît que ce minéral forme une sorte de passage d'une espèce minéralogique dans une autre. Il devient assez difficile de fixer les limites de chaque espèce, sans agir arbitrairement, ou sans donner une grande extension à l'idée qu'on se forme de l'espèce minéralogique et sans élever à des espèces particulières, à cause d'une différence légère, plusieurs des minéraux dont l'analyse a

été l'objet du présent Mémoire, lesquels sont entre eux dans la relation la plus intime. Mais aussi celui qui voudrait essayer cette séparation trouvera de grandes difficultés pour fixer les espèces d'une manière convenable. Les divers phosphates de plomb *verts* diffèrent essentiellement par leur pesanteur spécifique et par leur nature chimique des phosphates de plomb *bruns*; mais entre ces derniers il y a encore des différences tant dans leurs caractères extérieurs que dans leur composition, et leur pesanteur spécifique, comme le fait voir le tableau présenté ci-dessus, principalement entre le polysphærit et le phosphate de plomb de Poullaouen. On observe des passages du premier jusqu'au dernier. Nous croyons, d'après cela, qu'il serait très-difficile d'opérer une séparation des diverses variétés de phosphate ou d'arseniate de plomb en espèces particulières, ou que les différences qu'on observe dans leurs caractères minéralogiques sont, dans quelques variétés, trop faibles, et même trop peu constantes. Si l'on voulait opérer de la même manière pour les variétés des autres espèces minéralogiques, et admettre qu'une légère différence dans les angles, dans la pesanteur spécifique, dans la dureté, et même dans la nature chimique est une raison suffisante pour séparer d'une espèce plusieurs variétés, en en formant une espèce distincte, le nombre des espèces croîtrait considérablement, à mesure des progrès des recherches minéralogiques. Un résultat important de la découverte des substitutions isomorphes des corps cristallisés est de nous faire apprécier par ces substitutions l'intime rapport qui existe entre les diverses espèces minéralogiques qu'on a créées dans ces derniers temps et de nous faire

reconnaître qu'on peut les réunir en groupes ou en familles. L'identité de l'espèce minéralogique est une conséquence de l'isomorphisme. En appelant substances isomorphes celles dont les combinaisons ont des formes de cristallisation et des caractères essentiels *semblables*, les *espèces minéralogiques* seront ces sections ou ces groupes du système minéralogique, dans lesquels la forme et les caractères essentiels des divers minéraux qu'ils comprennent ont de la ressemblance. Lorsque l'observation de différences essentielles *constantes*, dans les caractères, conduit à séparer un minéral de l'espèce minéralogique à laquelle il appartenait jusqu'à présent, et à en former une espèce particulière, la loi des substitutions isomorphes ne s'opposera pas à cette séparation, tout au contraire elle la confirmera ; car il résulte de l'expérience que l'analogie des caractères extérieurs est proportionnée à l'analogie de la nature chimique et à celle des molécules intégrantes, sinon dans le cas où le dimorphisme de combinaisons identiques fournit des résultats contraires.

Recherches *sur la Liqueur des Hollandais*,

Par M. J. Dumas.

La nature de la liqueur des Hollandais paraissait établie sur des expériences si décisives, qu'il ne serait venu à la pensée d'aucun chimiste d'en faire l'analyse, si M. Mo-

rin, jeune chimiste de Genève, n'avait émis à son sujet des idées fort singulières dans un Mémoire récent.

Sans remonter plus haut que le travail de MM. Robiquet et Colin, je vais rappeler les divers faits sur lesquels l'opinion des chimistes était basée relativement à ce produit. Les recherches de MM. Robiquet et Colin ont mis hors de doute :

1°. Que la liqueur des Hollandais est le produit de l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné ;

2°. Que ces deux corps réagissent également bien l'un sur l'autre, qu'ils soient secs ou humides ;

3°. Que la liqueur des Hollandais qui en résulte ne renferme pas d'oxigène, mais seulement du chlore, du carbone et de l'hydrogène.

Ils ne parvinrent pas à fixer les proportions relatives de ces trois corps, les méthodes d'analyse connues aujourd'hui n'étant pas encore d'un usage familier aux chimistes.

M. Gay-Lussac, peu de temps après, détermina la densité de la vapeur de la liqueur des Hollandais. Le nombre auquel il parvint étant exactement la somme des densités du chlore et de l'hydrogène carboné, il parut évident à tous les chimistes que ce liquide devait être formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné.

Ces conclusions furent confirmées par une analyse directe faite par M. Despretz. Les détails de celle-ci n'ont jamais été publiés, mais l'auteur dit qu'en se servant de l'oxide de cuivre, il s'est assuré que la composition de la liqueur des Hollandais est telle qu'on l'avait admise d'après la densité de sa vapeur.

[redacted]

Depuis cette époque, divers chimistes ont étudié les réactions de ce liquide, et se sont servis de sa composition pour établir des calculs qui se sont trouvés d'accord avec l'expérience. Ainsi, M. Faraday, quand il découvrit les chlorures de carbone, n'hésita point à calculer la composition du chlorure solide, d'après celle de la liqueur des Hollandais qui le lui avait fourni. L'analyse de ce chlorure s'accordant avec le calcul synthétique, peut servir à confirmer, et de la manière la plus sûre, le résultat de l'analyse de la liqueur des Hollandais elle-même. M. Pfaff, dernièrement, par une observation très-curieuse, étant parvenu à transformer la liqueur des Hollandais en éther acétique sous l'influence de l'eau et de la lumière solaire, est venu offrir une double confirmation de la précision de cette analyse et de celle de l'éther acétique lui-même que nous avons faite M. Boullay et moi.

On voit par ce résumé, que si la composition de la liqueur des Hollandais est tout autre que celle qu'on a admise jusqu'ici, il faut supposer 1.° que la densité de sa vapeur prise par M. Gay-Lussac est inexacte; 2° que l'analyse faite par M. Desprets l'est également; 3° que l'analyse du chlorure de carbone faite par M. Faraday l'est aussi; 4° et enfin qu'il en est de même de l'analyse de l'éther acétique faite par M. Boullay et moi.

On voit par quel chemin détourné je me trouve intéressé dans une question qui, au premier abord, ne se rattache en rien à mes recherches précédentes. Les résultats de nos analyses des éthers ont été assez remarquables pour que je n'aie pas dû négliger l'examen d'un corps dont la composition peut servir à les vérifier et à

les confirmer d'une manière aussi simple qu'élégante.

C'est long-temps après que les recherches précédemment énumérées ont été faites et classées dans la science, que M. Morin est venu, dans un mémoire très-détaillé, établir que la composition de la liqueur des Hollandais doit être représentée par une formule bien différente de celle que l'on a admise jusqu'ici.

En effet, d'après lui, cette liqueur serait formée de chlorure de carbone uni à de l'hydrogène bicarboné, c'est-à-dire de $C^2\ Ch^2 + H^6\ C$; ce qui ferait en poids

C^8	= 301,2	ou bien	38,4	carbone
H^6	= 37,5		4,8	hydrogène
Ch^2	= 442,0		56,8	chlore
	780,7		100,0	

Pour admettre cette composition, il s'appuie sur l'analyse de la liqueur faite par l'ancien procédé de la décomposition par le feu. Entre des mains habiles, ce procédé, tout difficile qu'il soit à manier, peut donner de bons résultats, mais on a généralement renoncé à s'en servir, aujourd'hui que la sience en possède de plus sûrs. M. Morin se fonde en outre sur une observation qui lui est propre. D'après lui, le chlore, en agissant sur l'hydrogène bicarboné, donne naissance à de l'acide hydrochlorique. Il entre dans la liqueur et dans l'acide des quantités égales de chlore. Ce dernier résultat est en contradiction manifeste avec une observation de M. Faraday, qui a été faite dans des circonstances plus favora-

les. Ce célèbre chimiste a découvert un iodure d'hy-lrogène carboné correspondant à la liqueur des Hollan-lais par sa composition. Cette matière se produit en nettant, au soleil, l'iode en contact avec l'hydrogène bi-carboné, et elle se forme par l'union pure et simple le l'iode avec l'hydrogène bicarboné, sans apparition l'acide hydriodique.

La supposition faite par M. Morin blesse donc tous les faits et toutes les analogies. Mais de tels motifs ne pouvaient suffire pour la faire rejeter, et j'ai dû recourir à des expériences directes.

Pour préparer la liqueur des Hollandais, j'ai fait arriver, comme à l'ordinaire, du chlore et de l'hydrogene bicarboné dans un grand ballon, en ayant soin que ce dernier gaz fût en excès. La liqueur obtenue, dépouillée d'acide par quelques lavages, a été rectifiée au bain marie sur du chlorure de calcium; on l'a fait bouillir ensuite jusqu'à ce que son point d'ébullition soit devenu fixe. C'est dans cet état qu'on l'a soumise à l'analyse.

Pour déterminer le carbone, je me suis servi de l'oxide de cuivre, mais je n'ai pas tardé à m'apercevoir que la décomposition était incomplète. De toutes les substances que j'ai eu l'occasion d'analyser ainsi, c'est celle qui offre le plus de résistance à la combustion. MM. Robiquet et Colin avaient déjà fait la même remarque, ce qui les avait empêchés d'en faire l'analyse. Pour la brûler, j'ai été forcé de diriger sa vapeur au travers d'une longue colonne d'oxide de cuivre entremêlé de tournure de cuivre grillée et chauffée au rouge bien décidé. J'enveloppe le tube, qui doit être en verre vert, d'une feuille de clinquant pour empêcher sa déforma-

tion ; alors la combustion se fait très-bien, et les gaz sont sans odeur.

0,121 de liqueur des Hollandais ont fourni 58 cm. cb. de gaz carbonique humide à 17° et 0,772.

100 parties de liqueur contiennent donc 24,6 de carbone, et non pas 39 comme l'admet M. Morin.

Ce résultat a été confirmé par des épreuves si multipliées, qu'il ne peut rester le moindre doute à son sujet.

Pour déterminer le chlore, j'ai pris le tube où s'était opérée la décomposition par l'oxide de cuivre, et je l'ai pulvérisé. La poudre ayant bouilli avec une dissolution de carbonate de soude à plusieurs reprises, on l'a jetée sur un filtre. La liqueur ainsi obtenue devant contenir tout le chlore à l'état de sel marin, on l'a évaporée pour la concentrer. Après l'avoir sursaturée d'acide nitrique, on l'a précipitée par le nitrate d'argent. Le chlorure d'argent obtenu a été pesé après avoir été fondu.

0,187 de liqueur des Hollandais ainsi traitée, ont fourni 0,543 de chlorure d'argent.

100 parties de liqueur contiennent donc 73,0 de chlore, et non point 56 comme l'admet M. Morin.

D'ailleurs dans les essais très-nombreux faits à ce sujet, on a toujours trouvé le chlore et le carbone dans le rapport de 1 at. à 2 atomes, et non dans celui de 1 à 4 qui résulte de la formule de M. Morin. Que la combustion fût ou non complète, le rapport du chlore au carbone a toujours été le même.

La détermination de l'hydrogène offrait de telles difficultés, que j'ai dû renoncer au procédé de l'oxide de cuivre. Je voulais arriver en effet à une détermination rigoureuse, car la présence d'un ou deux centièmes

'hydrogène de plus ou de moins pouvaient avoir une rande importance sur l'ensemble des résultats. Heureuement que j'ai observé une réaction de la liqueur des Iollandais qui permet en quelques minutes d'en faire ıne analyse complète et aussi rigoureuse que l'analyse lo l'eau.

En effet, mise en contact à froid avec le potassium, la iqueur des Hollandais exerce peu d'action sur ce corps ıu premier instant. Mais bientôt on voit paraître des bulles gazeuses dont le nombre et le volume vont toujours croissant; enfin la liqueur s'échauffe, le potassium entre en fusion, la réaction devient assez vive, et tout le potassium disparaît. Une poudre blanche remplace le métal. C'est du chlorure de potassium qui n'exerce pas la moindre réaction alcaline sur les papiers, ce qui confirme l'observation de MM. Colin et Robiquet sur l'absence de l'oxigène dans cette liqueur. Le gaz dégagé est de l'hydrogène bicarboné pur.

On voit aisément que pour faire l'analyse de la liqueur des Hollandais, il suffit de comparer l'action de volumes égaux de potassium sur l'eau et sur la liqueur elle-même.

J'ai employé des masses de potassium qui, mises en contact avec l'eau, donnaient 27 mesures de gaz hydrogène.

Avec la liqueur des Hollandais, j'ai obtenu :

27	de gaz hydrogène bicarboné.
27	*id.*
26,5	*id.*
28	*id.*

Pour faire l'expérience, je place la liqueur dans un tube sur le mercure, j'y fais arriver le globule de potassium, et je chauffe doucement jusqu'à ce que tout le potassium ait disparu.

Il est clair que le potassium dégage de la liqueur des Hollandais, en formant du chlorure de potassium, un volume d'hydrogène bicarboné égal à celui de l'hydrogène qu'il dégage de l'eau. D'où il résulte que le potassium qui, en agissant sur l'eau, prend un volume d'oxigène et en dégage deux d'hydrogène, prend en agissant sur la liqueur des Hollandais 2 volumes de chlore pour 2 volumes d'hydrogène carboné qu'il met en liberté. La liqueur est donc formée de volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné.

Le potassium fait donc l'analyse complète de la liqueur; mais si on veut ne considérer cet agent que comme un moyen de déterminer l'hydrogène, il peut servir à prouver que l'hydrogène et le carbone y sont à volumes égaux. Ce résultat, joint aux précédens, donnerait ainsi :

Carbone	24,6
Hydrogène	4,1
Chlore	73,0
	101,7

En calculant la composition de cette substance d'après la supposition admise qu'elle est formée de chlore et d'hydrogène bicarboné à volumes égaux, on trouve :

Carbone	24,6
Hydrogène	4,1
Chlore	71,3
	100,0

a liqueur des Hollandais résulte donc de l'union e et simple du chlore avec l'hydrogène bicarboné. deux gaz se combinent à volumes égaux ainsi qu'on ait admis.

Reste à expliquer la production d'acide hydrochlorique qui accompagne toujours la formation de cette liqur. A cet égard, j'ai entrepris quelques essais, et toujours vu de l'acide hydrochlorique se produire quantité très-notable dans quelque proportion qu'on mélangé les deux gaz. La remarque de M. Morin est c juste; mais tandis qu'il regarde ce phénomène me fondamental, les observations qui précèdent et es que je vais énumérer me font penser qu'il est acntel.

'ai préparé du chlore et de l'hydrogène bicarboné -pur l'un et l'autre. J'ai mesuré le chlore sur l'eau s une longue éprouvette graduée; d'autre part, j'ai uré du gaz hydrogène bicarboné, et je l'ai fait pasdans l'éprouvette à chlore. L'eau est toujours devetrès-acide, quoique l'hydrogène carboné eût été g-temps en contact avec de la potasse, quoique j'eusse soin, dans quelques-uns des essais, de rendre l'eau bremenalcal ine avant l'expérience. En examinant attention l'éprouvette qui contient le mélange, on en effet qu'à mesure que l'eau vient atteindre les

bulles de liqueur déposées sur ses parois, elle dissout quelque chose qui la rend assez dense pour la faire couler en stries visibles encore à une profondeur de près d'un pouce.

Quand le mélange contient un excès de chlore, la liqueur produite est fortement colorée en jaune; mais elle se décolore rapidement sous l'eau. Un volume d'hydrogène carboné en absorbe bien plus d'un de chlore, ce qui prouve qu'il s'est produit du chlorure de carbone, et par conséquent de l'acide hydrochlorique. Des phénomènes analogues se présentent, quand le gaz hydrogène carboné est en excès relativement au chlore, si l'on se contente de mêler tout d'un coup les deux gaz. Seulement la liqueur obtenue est tout-à-fait incolore. Voici quelques résultats de ce genre :

Chlore.	Hydrog. carb.	Résidu.	Rapport du chlore à l'hydr. carb.
170 cent. cub.	220 cent. cub.	80 hydr. carb.	100 : 82
200	240	100 *id.*	100 : 70
235	235	65 *id.*	100 : 73
255	255	40 *id.*	100 : 84
300	115	155 chlore	100 : 79

Dans tous ces essais, la température du gaz s'élève beaucoup. J'ai essayé de maintenir l'éprouvette sous l'eau pendant la réaction pour voir si la combinaison serait plus nette dans ce cas; mais le résultat a été le même, c'est-à-dire que 100 de chlore ont disparu avec 80 d'hydrogène carboné environ. On pourrait penser que le chlore est dissous par l'eau, mais je ne le crois pas. Comme on n'agite point l'eau avec laquelle il est en contact, il est facile de s'assurer que même après un

emps plus que double que celui qu'exige l'expérience, 'absorption n'est pas sensible, ou très-loin du moins de eprésenter le chlore disparu. Du reste, les expériences uivantes prouvent que la disparution d'une partie du hlore tient à une autre cause.

Réfléchissant que le chlorure de carbone ne se forme as en vertu de l'action directe du chlore sur l'hydrogène arboné, mais bien par la réaction du chlore sur la liqueur des Hollandais elle-même, je fus conduit à en conlure que les deux gaz se combineraient en rapport conenable, si je pouvais empêcher la liqueur de se trouver n contact avec un excès de chlore. Je fis donc l'expéience d'une autre manière.

Je pris 370 cent. cub. d'hydrogène carboné que je fis asser dans une cloche contenant 120 cent. cub. de hlore. Lorsque le mélange fut décoloré, je le fis passer lans une autre cloche contenant 145 centim. cub. de hlore, puis dans une troisième où j'en avais mis 80 cm. ub., enfin, dans une quatrième où s'en trouvaient 135 entim. cub.; j'obtins un résidu de 120 centim. cub. de hlore entièrement absorbable par l'eau, sauf quelques races d'air.

370 cm. cb. d'hydrogène carboné s'étaient donc combinés avec 360 cm. cb. de chlore.

Ce qui approche autant qu'il est nécessaire du résult qui est indiqué par l'analyse.

J'ai voulu examiner l'action des gaz secs l'un sur l'aure. Pour cela, j'ai rempli de chlore sec un petit ballon le verre dans lequel j'ai fait ensuite un vide partiel. J'y fait passer de l'hydrogène carboné également sec. Les eux gaz ont paru d'abord ne point agir l'un sur l'autre;

mais au bout de quelque temps, le ballon s'est échauffé, tout comme cela a lieu avec les gaz humides, la liqueur s'est produite en abondance et a ruisselé sur les parois du ballon. En ouvrant celui-ci après son refroidissement et quand la réaction a paru terminée, l'air y est rentré sans produire le plus léger nuage. Il ne s'était donc pas formé d'acide hydrochlorique.

Quoi qu'il en soit des phénomènes variés et accidentels qui peuvent accompagner la formation de la liqueur des Hollandais, il est certain que c'est un composé de chlore et d'hydrogène bicarboné à volumes égaux. Deux volumes de ces gaz se condensent en un par la combinaison. C'est le résultat auquel conduit la densité de la vapeur de la liqueur des Hollandais observée par M. Gay-Lussac. Le nombre qui l'exprime, d'après ce célèbre physicien, est 3,448. Dans une expérience qui avait surtout pour objet de constater l'identité du produit que j'analysais avec celui qu'il avait soumis à cette épreuve, j'ai trouvé 3,46 pour la densité de sa vapeur. La densité calculée serait 3,421.

La liqueur que j'ai analysée bout à 86° c., sous la pression de 0,76.

On peut envisager la liqueur des Hollandais de plusieurs manières. On l'avait d'abord considérée comme un hydrocarbure de chlore, ou bien, dans les principes de la nomenclature générale, comme un chlorure d'hydrogène carboné. Mais les considérations qui engagent beaucoup de chimistes à rejeter les chlorures d'oxides, les ont portés à chercher un autre mode de combinaison. Il leur a paru peu vraisemblable que le chlore pût s'unir à l'hydrogène bicarboné.

M. Thenard a admis, il y a long-temps, qu'on pourrait prendre à l'hydrogène bicarboné la moitié de son hydrogène pour former de l'acide hydrochlorique, et alors le reste des élémens constituerait de l'hydrogène quadricarboné. On aurait ainsi

$$Ch\ H + C^2\ H.$$

L'expérience récente de M. Pfaff s'accorde peu avec cette manière de voir. On concevrait difficilement en vertu de quelle force cet éther agit sur l'eau pour produire de l'éther acétique en abandonnant son acide hydrochlorique.

Remarquons en outre que pour satisfaire aux résultats que vient de m'offrir l'action du potassium sur la liqueur des Hollandais, il faudrait admettre que l'hydrogène de l'acide hydrochlorique se combine au moment de la réaction avec l'hydrogène quadricarboné pour le ramener à l'état d'hydrogène bicarboné; hypothèse peu vraisemblable.

On pourrait envisager la liqueur des Hollandais comme une espèce particulière d'éther que je nommerais éther chloracétique. Je veux dire qu'en concevant le chlore combiné avec une partie de l'hydrogène carboné de manière à former un acide correspondant à l'acide acétique, le reste se trouvera précisément dans les proportions convenables pour éthérifier cet acide. La formule du composé serait alors :

$$Ch^8\ H^8\ C^8 + H^8\ C^8.$$

Celle de l'éther acétique pouvant être représentée par

$$O^4\ H^8\ C^8 + H^8\ C^8,$$

en considérant l'acide acétique hydraté comme un hydracide. Bien que l'expérience de M. Pfaff s'accorde avec cette manière de voir, elle n'est pas décisive, et il faudrait isoler l'acide que je suppose pour que la formule pût être admise.

En définitive, si l'analyse de la liqueur des Hollandais ne laisse plus d'incertitude, le mode d'union de ses élémens appelle encore de nouvelles expériences.

L'action du chlore sur l'alcool m'a offert des phénomènes plus compliqués. Outre le liquide oléagineux déjà connu, j'en obtiens un autre qui paraît tout-à-fait nouveau. Je ferai bientôt connaître les résultats que leur examen m'a fournis; mais je puis assurer que M. Morin n'a pas été plus heureux à l'égard de cette liqueur qu'à l'égard de la liqueur des Hollandais.

Recherches *sur plusieurs Phénomènes calorifiques entreprises au moyen du thermo-multiplicateur;*

Par MM. Nobili et Melloni.

Présenté à l'Académie des Sciences le 5 septembre 1831. — Commissaires, MM. Dulong et Arago.

Le thermo-multiplicateur est une espèce de thermoscope, dont la première idée est due à l'un d'entre nous qui en donna connaissance au public, l'année dernière,

par une note insérée dans la Bibliothèque universelle de Genève.

Cet instrument, qui a reçu depuis des perfectionnemens importans par nos soins réunis, sert à découvrir, comme son nom l'indique, les plus faibles sources de chaleur. Pour donner une idée de son extrême sensibilité, il nous suffira de dire qu'il est affecté par la chaleur naturelle d'une personne placée à la distance de 25 à 30 pieds.

Les principales pièces qui composent le thermo-multiplicateur sont : 1° une pile thermo-électrique ; 2° un galvanomètre à deux aiguilles, spécialement destiné aux courans thermo-électriques. C'est le premier de ces appareils qui constitue véritablement le corps thermoscopique ; le second sert de simple indicateur. La chaleur excite des courans électriques dans la pile ; ces courans passent par deux fils métalliques qui joignent ensemble les deux appareils, se transmettent au galvanomètre, et agissent par influence sur l'aiguille aimantée en la faisant tourner autour de sa position naturelle d'équilibre d'une quantité plus ou moins grande, selon l'intensité de la source calorifique.

On sait que le calorique peut se transmettre immédiatement d'un corps à l'autre, ou se propager à distance par rayonnement : de là deux espèces de recherches thermoscopiques qui exigent chacune une pile particulière.

Sans entrer dans tous les détails de construction, nous nous bornerons, pour le moment, à indiquer la précaution générale que l'on prend de teindre avec du noir de fumée l'extérieur des piles destinées aux expériences du

calorique rayonnant, et la raison en est facile à saisir lorsqu'on se rappelle la propriété bien connue que possèdent les surfaces noircies d'absorber les rayons calorifiques. Quant à la chaleur qui se propage immédiatement de l'un à l'autre corps, il est évident que la couche de noir de fumée serait nuisible à cause de son imparfaite conductibilité : c'est pourquoi les piles construites dans le but d'apprécier la chaleur de contact doivent être débarrassées à leurs surfaces de toute substance étrangère, et conserver leur brillant métallique.

Il y avait quelques obstacles à vaincre dans la construction des piles pour le calorique rayonnant. Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêtés à la disposition suivante, qui a été appliquée avec succès sur plusieurs appareils semblables à celui que nous avons l'honneur de présenter à l'Institut.

Dans cet instrument, la pile est composée de 38 élémens (1) d'antimoine et de bismuth, de forme prisma-

---

(1) MM. Fourier et OErsted avaient annoncé que dans les piles thermo-électriques, l'effet augmentait avec le nombre des élémens, mais diminuait presque dans la même proportion avec la longueur du circuit, de manière qu'on ne gagnait rien, ou très-peu de chose, en doublant ou en triplant le nombre des élémens, lorsqu'on leur conservait la même longueur (*Annales de Chimie*). Nous pensons que les expériences de ces deux illustres physiciens n'ont été ni assez variées ni assez exactes pour en déduire une loi générale. Les premières piles, construites dans l'idée d'apprécier le calorique de contact, n'étaient formées que de six élémens (*Bibliothèque universelle*) : nous

tique aplatie *aa'*, *bb'*,..... soudés ensemble alternativement sous des angles très-aigus, de manière à former une chaîne métallique continue, disposée en divers rangs parallèles, communiquant par leurs extrémités plus proches. Les rangs sont de différentes longueurs, afin de les faire tenir dans un cercle *MN* qui les embrasse tous transversalement vers leur ligne mitoyenne. Il est presque inutile de dire que les élémens ne se touchent entre eux que par les endroits soudés, et que ces pièces métalliques sont électriquement isolées du cercle qui les soutient.

Au moyen de cette disposition, les soudures impaires, 1, 3, 5, etc., se trouvent toutes d'un même côté, et dans un même plan parallèle à celui du cercle : elles forment une des *faces* de la pile ; les soudures paires, 2, 4, 6, etc., sont tournées du côté opposé, et constituent la seconde face.

Ceux qui connaissent la nature des piles thermo-électriques, et la manière de les mettre en activité, concevront immédiatement le jeu de l'appareil. Les communications avec le galvanomètre étant établies, si la température se maintient parfaitement égale des deux côtés, les forces électromotrices ne changent pas, et l'indicateur ne donne aucun signe de mouvement ; mais

---

en avons successivement porté le nombre jusqu'à 62 dans les piles pour le calorique rayonnant, en maintenant toujours constante leur longueur, et la sensibilité de nos appareils s'est sans cesse accrue d'une quantité notable à chaque nouvelle augmentation.

s'il arrive la moindre variation calorifique dans l'une seule des deux faces, tandis que l'autre ne subit aucun changement, on obtient aussitôt des courans d'électricité qui parcourent le circuit métallique, et font dévier plus ou moins l'aiguille du galvanomètre dans l'un ou l'autre sens, selon la force et la nature de la variation thermométrique.

Chaque côté de la pile porte une enveloppe particulière en métal, dont la forme change avec le genre des phénomènes calorifiques que l'on se propose d'examiner. Dans le cas ordinaire, où il s'agit de découvrir les petites différences de température qui existent entre l'atmosphère et les corps fort éloignés de l'instrument, une des faces de la pile est environnée d'une enveloppe conique *R* qui fait l'office de réflecteur; l'autre porte un tube cylindrique *T*. Chaque appendice est muni d'un couvercle afin de pouvoir le fermer ou l'ouvrir à volonté.

Une tige à vis *V* fixée sur le cercle dans une direction perpendiculaire aux élémens sert à établir l'appareil sur un support qui peut le faire tourner dans tous les sens. De l'autre côté du cercle on trouve deux petites chevilles *C*, *C'* légèrement coniques; elles sont soudées intérieurement aux extrémités de la pile.

Pour mettre l'instrument en activité, on n'a qu'à introduire chaque cheville dans une des clés à ouverture conique *F*,*F'* fixées aux bouts des fils qui servent à établir les communications avec le galvanomètre.

C'est avec des appareils de cette nature que nous avons entrepris les recherches thermoscopiques dont nous allons présenter l'ensemble; nous réservant de donner

es détails particuliers de chaque expérience lorsque notre travail aura pris tous les développemens dont il est susceptible.

Expériences comparatives sur la sensibilité du thermo-multiplicateur et des thermoscopes.

La première obligation que nous imposait la découverte du thermo-multiplicateur était une comparaison exacte à faire entre la sensibilité du nouvel appareil thermoscopique et celle des divers instrumens du même genre employés jusqu'à ce jour dans les cabinets de physique. Nous avons en effet disposé plusieurs expériences comparatives qui toutes ont tourné à l'avantage du thermo-multiplicateur ; mais il nous faut avouer que ces expériences ne sont pas entièrement décisives à cause du petit nombre et de l'imperfection des instrumens qui se trouvaient à notre disposition. Il serait donc superflu d'exposer nos observations à cet égard ; cependant nous ne pouvons passer sous silence une remarque importante sur une imperfection qui existe dans tous les anciens appareils thermoscopiques, imperfection qui les rend quelquefois tout-à-fait inutiles.

Quand on expose une lame de verre au soleil, ou à toute autre source de chaleur, les rayons calorifiques qui tombent sur sa face antérieure se divisent en deux parties : l'une pénètre instantanément dans la substance même du verre, et la traverse sous forme rayonnante ; l'autre s'arrête d'abord dans les premières couches, s'y accumule successivement jusqu'à ce qu'elle ait acquis un certain degré de force, et se propage ensuite de proche

en proche jusqu'à la surface postérieure. Il est bien prouvé, par les expériences de Laroche, que la première partie est d'autant plus petite, par rapport à la seconde, que la température de la source calorifique est moins élevée ; d'où il résulte évidemment que, si les rayons proviennent d'une source très-faible, leur passage immédiat à travers le verre devient sensiblement nul. Mais dans tous les anciens thermoscopes, la substance thermoscopique est couverte d'une enveloppe en verre ; ces instrumens ne peuvent donc servir, dans certains cas, à dévoiler la présence du calorique rayonnant ; car si un corps chaud, dont la température soit très-peu élevée au-dessus de celle du milieu ambiant, ne fait que passer devant l'appareil, ses rayons seront tous arrêtés à la première surface de l'enveloppe, et ne pourront s'y réunir en quantité suffisante pour se transmettre de couche en couche jusqu'à la surface intérieure et à la substance thermoscopique.

Ce défaut n'existe point dans notre instrument, qui reçoit l'influence directe de la chaleur rayonnante, et développe aussitôt les courans électriques qui mettent l'aiguille en mouvement. En effet l'expérience de comparaison a parfaitement réussi.

Un thermo-multiplicateur et un thermoscope de Rumford furent placés vers l'un des bouts d'une longue table ; à l'autre extrémité on posa un récipient rempli d'eau tiède, que l'on couvrit latéralement, et du côté des appareils, au moyen d'un écran. On ôta l'écran, et on l'abaissa aussitôt, de manière à établir une communication instantanée entre le récipient et les appareils : l'index du thermoscope de Rumford resta immobile,

tandis que l'aiguille du thermo-multiplicateur parcourut plusieurs degrés. Il importe de faire observer que le thermoscope était sensible à la chaleur du vase, lorsqu'au lieu d'abaisser de suite l'écran, on le conservait levé pendant quelque temps.

Passage instantané de la chaleur rayonnante à travers les corps transparens.

La chaleur rayonne librement dans l'air atmosphérique, elle traverse aussi sous forme rayonnante le verre et le cristal; on serait donc tenté de croire que le passage instantané des rayons calorifiques à travers les corps dépend des mêmes circonstances qui donnent lieu à leur perméabilité par les rayons lumineux; ou, en d'autres termes, on dirait que le passage instantané de la chaleur rayonnante à travers les corps dépend de leur degré de transparence. C'est en effet ce qui a lieu généralement, car les rayons calorifiques traversent avec plus ou moins de facilité le sulfate de chaux, le mica, l'huile, l'alcool et l'acide nitrique. Nous nous en sommes assurés par l'expérience suivante.

Des lames ou des couches de ces différentes substances furent placées successivement à l'extrémité de l'appendice cylindrique dont l'axe était vertical et supérieur au réflecteur. On faisait passer rapidement au-dessus et à une certaine distance, un boulet de fer chauffé dans des charbons ardens ou dans de l'eau bouillante, et à l'instant même on voyait l'aiguille aimantée se dévier plus ou moins de sa position d'équilibre.

Mais si la loi générale du mouvement rapide de la

chaleur dans les substances diaphanes se trouve établie pour les corps ci-dessus énoncés, elle est tout-à-fait en défaut à l'égard du liquide le plus utile, et le plus universellement répandu dans la nature. L'eau intercepte le passage instantané des rayons calorifiques, elle l'intercepte totalement; et l'obstacle qu'elle lui oppose est tellement insurmontable, que vainement nous avons réduit la grosseur de la couche liquide à la moindre épaisseur, vainement nous avons chauffé le boulet jusqu'au rouge, et ralenti son mouvement de traversée au-dessus du thermo-multiplicateur, l'index s'est toujours maintenu dans la plus parfaite immobilité.

D'après les expériences précédentes, on ne pouvait pas soupçonner que cette propriété singulière de l'eau dérivât de son état de liquidité, puisque l'alcool, l'huile et l'acide nitrique, tout en partageant la même constitution physique, se comportaient d'une manière opposée. On était donc en droit d'en tirer la conséquence, que l'effet était dû à la composition chimique. Cependant nous voulûmes résoudre la question d'une manière directe en essayant l'expérience sur l'eau solide. A cet effet, nous prîmes deux lames minces de glace bien transparente; nous les appliquâmes aux appendices du thermo-multiplicateur, qui dans ce cas étaient toutes deux cylindriques, et parfaitement égales : par ce moyen, le rayonnement vers la glace étant tout-à-fait pareil des deux côtés, l'aiguille se plaça au zéro de son échelle. Alors nous présentâmes le boulet chaud à une petite distance de la lame de glace supérieure : l'aiguille ne fit aucun mouvement.

Ces expériences, que nous avons plusieurs fois répé-

tées, montrent avec la dernière évidence que l'eau doit à une propriété particulière, dépendante de la nature de ses molécules, l'exception remarquable qu'elle présente dans la classe des corps diaphanes d'arrêter complètement le passage instantané de la chaleur rayonnante.

Chaleur propre des insectes, du phosphore et de la lumière lunaire.

On a admis pendant long-temps que les insectes n'ont pas de chaleur propre, et, qu'à l'instar des corps bruts, ils prennent toujours la température du milieu ambiant. Cependant l'acide carbonique qui se forme dans l'atmosphère sous l'action de ces petits animaux mettait hors de doute l'existence d'une combustion lente dans l'intérieur de leur corps, combustion qui devait nécessairement produire un certain dégagement de chaleur. C'est en effet ce qui fut démontré plus tard par les expériences de John Davy. Ce physicien mesura la température de plusieurs insectes en introduisant dans leur corps, au moyen d'une incision, la boule d'un très-petit thermomètre, et s'aperçut que généralement elle était un peu supérieure à la température actuelle de l'atmosphère. Nous disons généralement, car l'auteur rencontra, sur onze insectes pris dans différentes classes, deux exceptions : l'une sur un *scorpion*, l'autre sur un *julus*, dont la température, au lieu d'être plus forte que celle de l'air, se trouve au contraire plus faible d'environ huit dixièmes de degré centigrade (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

On peut reprocher à la méthode de Davy 1° de n'être

applicable qu'aux insectes d'une certaine grosseur ; 2° de ne pas donner la température de l'animal dans l'état naturel, mais bien celle qu'il possède dans un état de violence et de douleur ; 3° de conduire à des résultats peu comparables, et toujours inférieurs aux températures réelles, par la soustraction plus ou moins grande de calorique qui a lieu au contact du thermomètre, dont la masse comparée à celle de l'insecte est toujours considérable, et par le froid variable produit dans l'évaporation des humeurs qui suintent de la blessure. A cette dernière cause d'erreur on doit peut-être attribuer les deux résultats négatifs obtenus par Davy.

Nous avons donc pensé que la question de la chaleur animale des insectes n'était pas suffisamment résolue par les expériences du physicien anglais, et que ses observations, pour prendre place dans la science, devaient au moins être confirmées par une méthode différente.

Or le thermo-multiplicateur légèrement modifié offre un moyen bien simple de répéter les recherches expérimentales de Davy, sans tomber dans les inconvéniens que nous venons de signaler.

Que l'on se figure en effet les deux appendices cylindriques du thermo-multiplicateur très-raccourcies, et terminées par des segmens sphériques en cuivre jaune bien poli ; le rayonnement des corps extérieurs sera totalement intercepté par l'enveloppe métallique, et les deux pièces additionnelles étant égales, leur rayonnement propre vers chaque face de la pile se compensera exactement : l'aiguille aimantée conservera sa position naturelle.

Que l'on imagine maintenant un insecte placé à la

moitié du rayon d'un des segmens et retenu dans cette position sans le gêner par un réseau en métal dont les fils soient bien fins et le tissu fort clair; il est évident que la plus grande partie des rayons calorifiques qui partent du corps de l'animal, ou tomberont directement sur la face voisine de la pile, ou s'y concentreront après avoir subi une réflexion sur le petit miroir sphérique environnant. De cette manière on pourra faire agir sur un des côtés de l'appareil presque toute la chaleur rayonnante de l'insecte, qui se trouvant intact et parfaitement libre dans ses mouvemens, possédera pendant l'expérience sa vraie température à l'état naturel. Or, s'il y a réellement un excès de chaleur de l'insecte sur l'atmosphère, l'aiguille devra nécessairement l'indiquer par une déviation constante du côté de l'animal. C'est précisément ce que nous avons trouvé dans toutes nos expériences.

On peut donc admettre comme une vérité incontestable que les insectes possèdent une température tant soit peu supérieure à celle du milieu ambiant.

Nous ne nous étendrons pas trop sur les noms des différens insectes soumis à l'épreuve de notre appareil et sur les effets produits par chacun d'eux en particulier; il suffira de dire que nous avons opéré sur plus de quarante espèces indigènes prises dans toutes les classes et dans tous les états de métamorphose où se trouvent successivement ces animaux.

Les différences de déviation arrivèrent quelquefois à 30°; mais tous les écarts de l'aiguille furent positifs; c'est-à-dire dans le sens calorifique de l'insecte; il n'y eut point d'exceptions à cet égard.

En comparant entre eux les résultats obtenus sur *l'ordre des Lépidoptères*, nous avons reconnu une loi qui nous semble digne de remarque. La voici : « Les « chenilles possèdent toujours une température plus « élevée que les papillons et les chrysalides. »

Or, le système respiratoire des insectes à l'état de chenille est beaucoup plus développé que celui de ces mêmes animaux métamorphosés en chrysalides ou en papillons ; et on dirait à ces signes que l'insecte, dans la première période de sa vie, où sa nourriture est abondante et sa croissance rapide, convertit en acide carbonique une quantité d'oxigène beaucoup plus grande que dans les périodes subséquentes. Il s'ensuivrait, en admettant ces considérations et la loi énoncée, que la chaleur de l'animal varierait, pour ainsi dire, proportionnellement à la quantité d'oxigène employé dans l'acte de la respiration.

La théorie qui attribue la chaleur animale à une combustion lente du sang, semble donc appuyée, non-seulement par la comparaison des oiseaux et des mammifères, des mammifères et des reptiles, qui ont un degré de chaleur propre d'autant plus élevé, que leur système respiratoire est plus actif; mais aussi par le rapport qui règne entre la vivacité de la respiration de certains insectes et leur température.

Il existe plusieurs corps qui, comme les insectes, donnent lieu à croire qu'ils possèdent une température un peu différente de celle de l'atmosphère. On peut les soumettre aussi à la même épreuve du thermo-multiplicateur. C'est ainsi, par exemple, que nous avons obtenu une déviation de 50° en introduisant dans l'inté-

rieur de notre appareil un très-petit morceau de phosphore, substance qui, au contact même du thermomètre le plus délicat, ne donne aucun indice de chaleur.

Le phosphore était cité comme preuve d'un dégagement de lumière dénué de calorique : on voit que, dans ce cas, la prétendue séparation des deux agens n'est point réelle. Or, on admet un autre exemple du même genre qui, d'après ce que nous avons observé sur la lumière phosphorique, semblait devoir conduire au même résultat : les rayons lumineux de la lune. Nous essayâmes d'évaluer l'influence calorifique de ces rayons, en les faisant tomber sur une des faces découvertes de la pile, après les avoir concentrés au moyen d'un miroir concave métallique ; mais nous trouvâmes un obstacle très-fort dans le froid des régions célestes. L'effet produit sur le thermo-multiplicateur par le seul aspect du ciel serein est si grand que l'index magnétique se trouve presque poussé au *maximum* de divergence. Or il est facile de se convaincre que la force nécessaire pour faire varier la déviation d'un angle déterminé doit être d'autant plus grande que l'écartement est plus fort ; l'aiguille aimantée se trouvant ici précisément dans le cas d'un pendule placé à différens degrés d'obliquité, qui pour changer à chaque fois sa divergence d'une quantité constante, exige un effort croissant avec la distance de la tige à la verticale.

Pour faire de bonnes expériences sur la chaleur lunaire, il aurait donc fallu neutraliser avant tout l'influence frigorifique du ciel, et ramener l'aiguille du thermo-multiplicateur à sa position naturelle d'équilibre. Les différens moyens que nous avons mis en œuvre pour

atteindre ce but ne nous ont point complètement réussi ; mais nous croyons pouvoir assurer que, si les rayons de la lune possèdent réellement une température propre, elle ne peut arriver qu'à une fraction de degré excessivement petite.

Au surplus, nous nous proposons de répéter nos expériences avec des moyens plus efficaces et des circonstances plus favorables.

Pouvoirs émissif, absorbant et réflecteur.

On connaît les belles expériences de Leslie et de Rumford sur les différentes facultés que possèdent les corps de réfléchir, d'absorber ou d'émettre la chaleur rayonnante ; elles peuvent se répéter avec la plus grande facilité au moyen du thermo-multiplicateur.

Veut-on comparer entre elles les facultés réfléchissantes ? Il suffit pour cela de disposer horizontalement un des réflecteurs façonné en lame plane ; de faire tomber dessus les rayons calorifiques, et de les recevoir après la réflexion sur une des faces de la pile. Pour donner aux rayons une direction convenable, on se sert d'un tube de fer blanc ou de carton noirci dans l'intérieur et incliné à l'horizon de 45°. On adapte à l'un des côtés de la pile un tube de même nature auquel on donne une inclinaison pareille de l'autre côté de la verticale. Enfin on présente la main à l'ouverture supérieure du premier tube, et on note la déviation de l'aiguille. L'opération, répétée sur différens corps, donne les rapports cherchés.

Cette manière d'expérimenter présente plusieurs avantages. D'abord elle donne des résultats bien comparables,

car on ne saurait imaginer une source de calorique aussi rigoureusement constante pour plusieurs heures, que la température du corps humain (1). Elle est en outre d'une exécution prompte, facile, et applicable à toute sorte de surfaces tant solides que liquides.

En l'appliquant aux substances métalliques, nous avons reconnu que le mercure est le meilleur réflecteur du calorique; viennent ensuite le cuivre et les autres métaux dans l'ordre indiqué par Leslie.

Le poli augmente le pouvoir réfléchissant, mais bien moins qu'on ne le pense ordinairement. En substituant une lame de laiton brut et tel qu'il sort de la fonte, à une lame de même qualité, mais tirée au dernier degré de poli, nous n'avons observé qu'une diminution de deux degrés sur 36°.

---

(1) On nous demandera peut-être des preuves pour admettre une telle constance de température dans la main, qui semble souvent gelée en hiver, brûlante en été. Les sensations de froid et de chaud que l'on éprouve dans cette extrémité du corps peuvent bien indiquer, entre des époques très-éloignées, des variations réelles de température; mais il est bien sûr que, lorsque l'état atmosphérique ne subit pas de grands changemens, la main d'un homme sain conserve exactement le même degré de chaleur pendant une grande partie de la journée : car si l'on fait parvenir, directement ou indirectement, sa chaleur rayonnante sur l'une des faces de la pile, et si, après avoir noté la déviation de l'aiguille on répète l'expérience à trois ou quatre heures d'intervalle, on trouve précisément le même résultat.

Les substances non métalliques n'ont presque aucune faculté de réfléchir la chaleur, quel que soit d'ailleurs l'état de leurs surfaces.

Nous ne dirons rien sur le pouvoir émissif dont l'étude nous a conduits à des résultats déjà connus ; mais qu'il nous soit permis d'entrer dans quelques détails sur nos expériences relatives à la faculté absorbante.

La méthode que nous avons employée est très-simple. On colle les substances dont il s'agit de connaître la force d'absorption sur des disques égaux en fer blanc, qui portent du côté opposé une tige centrale perpendiculaire à la surface. On les expose ensuite pendant quelques instans aux rayons solaires, et on les présente par couples au thermo-multiplicateur muni de deux appendices cylindriques, en les appliquant aux ouvertures mêmes des tubes. Chaque disque lance vers la face correspondante de la pile la chaleur acquise, et l'index magnétique tourne du côté où le rayonnement est plus fort. Pour avoir une contre-épreuve, il n'y a qu'à changer les places respectives des disques, et observer si l'aiguille tourne en sens contraire.

En opérant de la sorte, on n'obtient pas de résultats absolus, mais on connaît, avec la plus grande certitude, si telle surface est douée d'un pouvoir absorbant plus fort que telle autre.

Or, voici l'ordre que nous avons suivi dans nos recherches.

Il fallait s'assurer avant tout si, comme on l'admet depuis long-temps, l'état et la couleur des surfaces influent sur le pouvoir absorbant.

Pour résoudre la première de ces questions, nous

nous sommes servis du même moyen employé par Rumford dans ses expériences sur le pouvoir émissif. L'un des disques métalliques se trouvait à l'état naturel ; l'autre était couvert de rayures : le mouvement de l'aiguille eut lieu constamment du côté du disque rayé.

Quant à la seconde question, on ne pouvait la résoudre directement, puisqu'en changeant la couleur d'une surface, on altère nécessairement la nature chimique de la substance qui la compose. Il fallait donc recourir à une solution indirecte. A cet effet, nous avons teint plusieurs couples de disques en noir, ou en blanc, avec toutes sortes de couleurs végétales et minérales ; nous en avons couvert d'autres avec des lames de marbre ou de bois, avec des étoffes de soie, de laine, de coton ; tout cela de couleur noire ou blanche. L'absorption a été toujours plus forte dans les surfaces noires. Or, si l'effet a lieu quelle que soit la composition chimique des matières colorantes, il faut bien conclure qu'il en est indépendant, et qu'il dérive de la simple action de la couleur.

Ainsi l'état et la couleur des surfaces ont une influence marquée sur le pouvoir absorbant. Mais ces deux circonstances sont-elles les seules qui communiquent aux corps la faculté d'absorber les rayons calorifiques ?

Pour le savoir, il fallait d'abord se rendre indépendant desdites circonstances d'état de surface et de couleur ; c'est ce que nous avons fait en prenant des étoffes blanches de coton, de soie, de laine, de chanvre et de lin, exactement pareilles dans la grosseur des fils, dans le tissu et dans la nuance. De cette manière il n'y avait à

craindre, ni l'effet provenant de l'état ou de la couleur pure des surfaces, ni l'action due à la composition chimique des matières colorantes, puisque les différentes substances employées dans la confection de ces étoffes sont naturellement blanches. Les cinq tissus furent appliqués, avec de la gomme, sur autant de disques, exposés au soleil, et présentés au thermo-multiplicateur, comme nous l'avons indiqué tout à l'heure. Nous obtînmes l'ordre suivant de force absorbante : *soie*, *laine*, *coton*, *lin* et *chanvre*.

C'est tout juste l'ordre inverse des conductibilités.

Il n'y a pas de grandes différences dans le ton ou la valeur des teintes que possèdent naturellement les métaux ordinaires, et si l'on en excepte le plomb et l'étain, on peut leur communiquer à tous un degré presque égal de poli. Nous couvrîmes donc plusieurs disques de lames métalliques égales, et en les soumettant à l'épreuve du thermo-multiplicateur, nous eûmes le même résultat. L'échelle de conductibilité des métaux est, comme l'on sait, *cuivre*, *argent*, *or*, *acier*, *fer*, *étain* et *plomb*.

Celle que nous avons établie au moyen de nos expériences sur le pouvoir absorbant s'obtient en renversant précisément l'ordre des conductibilités.

On trouve dans la nature plusieurs minéraux qui affectent la couleur jaunâtre des substances ligneuses : nous prîmes en conséquence des plaques de bois et de pierre, égales autant que possible, quant à l'état et à la couleur des surfaces, et nous répétâmes sur elles les mêmes expériences que sur les métaux et les tissus. Les bois, qui sont plus mauvais conducteurs que les miné-

raux, furent encore ceux qui donnèrent la plus grande force absorbante.

Enfin, nous comparâmes le plomb à une pierre de couleur analogue. La substance moins conductrice se montra toujours la plus absorbante ; c'est-à-dire que la pierre donna une force d'absorption supérieure à celle du plomb.

Au premier abord, on serait tenté de croire qu'un tel rapport inverse entre le pouvoir absorbant et la conductibilité n'est qu'apparent, et dérive de la résistance plus ou moins grande que le mouvement de la chaleur éprouve par l'action des corps : de telle sorte que le calorique, ne pouvant passer librement dans les couches intérieures de la substance peu conductrice, s'accumule à sa surface en quantité plus grande que dans les substances douées d'une meilleure conductibilité. Mais alors la surface postérieure, dans le disque composé de matière peu conductrice, devrait évidemment acquérir une température moins élevée que dans le disque formé par le corps qui conduit mieux la chaleur ; et en tournant du côté de la pile la face de chaque lame qui n'a pas reçu l'impression directe des rayons solaires, on devrait obtenir un effet inverse. Or cela n'a point lieu, car, quelles que soient les surfaces des deux lames que l'on présente au thermo-multiplicateur, on obtient toujours le même résultat : l'aiguille tourne constamment dans le sens calorifique de la plaque moins conductrice. L'élévation de température y est donc réellement plus forte ; ou, en d'autres termes, il y a un excès réel dans la quantité de chaleur absorbée.

Concluons que : « A égalité de circonstances dans la

« couleur et l'état de surface, un corps est d'autant plus « doué de pouvoir absorbant, que sa conductibilité est « moindre. »

Cette loi, nouvelle et inattendue, nous semble destinée à jouer un grand rôle dans la théorie du calorique rayonnant.

Bulletin *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du 15 *août* 1831.

Le ministre des travaux public adresse l'ordonnance royale qui confirme l'élection faite dans la séance dernière de M. Adrien de Jussieu.

M. Thiébaut de Bernaud se présente pour succéder à M. Ivart dans la section d'agriculture. Sa lettre est renvoyée à la section.

M. Castel annonce avoir reconnu l'identité de l'électricité et du calorique. Sa lettre est renvoyée à l'examen d'une commission.

M. Mège adresse un Essai critique sur le spiritualisme en général et sur ses applications à la philosophie et aux sciences.

M. Perrin demande l'avis de l'Académie sur une question relative aux machines à vapeur, et sur laquelle il annonce qu'un rapport erroné a été fait par un expert à la Cour royale.

L'Académie arrête qu'il sera répondu à M. Perrin qu'elle ne peut intervenir d'office dans une affaire pendante devant les tribunaux.

M. Turpin communique des Observations sur les cristaux qui se montrent dans la coque des œufs du colimaçon des jardins.

On reçoit un Mémoire de M. Urbain Lampredi sur la théorie géométrique des lignes parallèles.

M. Coste lit un précis des résultats de recherches sur l'évolution des embryons des oiseaux.

M. Girou de Buzareingue donne par écrit des explications sur les moyens dont il s'est servi pour enlever dans une chenevière les individus mâles.

M. l'amiral Roussin écrit de Lisbonne pour se rappeler au souvenir de l'Académie et s'excuser de son peu d'assiduité. Il lui sera adressé des félicitations sur l'heureux succès que la marine française vient d'obtenir sous son commandement.

M. Douville présente le Résumé d'un voyage dans l'intérieur de l'Afrique, et prie l'Académie de nommer des commissaires pour prendre connaissance des productions qu'il a rassemblées sur sa route.

M. Deshayes lit un Mémoire sur la distribution des coquilles fossiles dans les couches du globe.

On nomme des commissaires pour un Mémoire sur les déterminations de l'orbite des comètes par M. Benjamin Valz.

Séance du 22 août 1831.

M. Deleau adresse l'ensemble de ses recherches sur le traitement des sourds-muets. Elles sont renvoyées à l'examen de la Commission que l'Académie avait anciennement chargée de suivre les expériences de ce médecin.

Un paquet cacheté, portant pour suscription : *Description de deux procédés nouveaux applicables à l'artillerie*, par M. Godin, sera déposé au secrétariat, conformément au vœu de l'auteur.

MM. Julia Fontenelle et Gannal offrent de se soumettre à toutes les expériences que l'Académie jugerait convenable de faire pour reconnaître les propriétés nutritives de la gélatine.

Le ministre du Commerce transmet une ampliation de l'ordonnance royale qui approuve l'élection faite par l'Académie de M. Costaz pour remplir une place d'académicien libre.

M. Ferraud de Missole adresse deux Mémoires manuscrits, intitulés :

Fièvre tierce intermittente subintrante, guérie par la salicine ;

Affection hystérique, compliquée d'aménorrhée et

d'hémoptisie avec abstinence complète pendant 17 *mois, suivie de guérison.*

M. Lamarre-Picquot adresse quelques remarques concernant le Rapport dont a été l'objet le Mémoire qu'il avait présenté sur le *Bombyx paphia*.

M. Monnin transmet un Mémoire contenant la description de certains moyens pour se préserver des naufrages.

M. Léon Dufour, correspondant de l'Académie, écrit de St.-Sever, département des Landes, que le 10 août dernier le soleil était rond, blanc et tellement faible, quoique le ciel ne fût pas couvert de nuages proprement dits, qu'on pouvait le regarder sans que les yeux en fussent blessés. M. Arago annonce que des lettres qu'il a reçues de Bordeaux et de Perpignan prouvent que les mêmes circonstances atmosphériques ont régné dans tout le midi.

M. Gensoul écrit qu'ayant inventé depuis plusieurs années un moyen pour écrire, ou mieux encore, pour imprimer aussi vite que l'on parle, qui paraît avoir quelque analogie avec celui de M. Galli, il désirait ne point passer pour plagiaire. On invitera M. Gensoul à adresser sans retard à l'Académie la description de sa machine.

M. Leroy d'Étioles transmet les dessins de trois instrumens qu'il a imaginés pour assujettir solidement les pierres dans les instrumens de lithotritie.

M. Geoffroy communique une Lettre de M. Lambert dans laquelle on rend compte d'une flamme qui, à plusieurs reprises, est sortie de terre, près de Coulommiers, sans aucune apparence de fumée.

M. Arago ayant appris indirectement que le ministre de la marine se propose d'envoyer un bâtiment dans la Méditerranée pour déterminer la position géographique de l'île nouvelle qui s'est formée entre Girgenti et Pantelaria, demande s'il ne serait pas convenable de profiter de la même occasion pour étudier, sous le rapport géologique, toutes les circonstances dont ce rare phénomène a été accompagné.

L'Académie décide qu'il sera écrit au ministre pour le prier d'accorder passage sur le bâtiment de l'État, à



leux ou trois naturalistes qu'elle se réserve de lui désigner plus tard.

M. Puissant, au nom d'une Commission, fait un Rapport sur un nouvel instrument d'arpentage de M. Deriquehem, nommé *géodésimètre*.

M. Poisson lit un Mémoire sur les mouvemens simultanés d'un pendule et de l'air environnant.

M. Girou de Buzareingue lit un Mémoire sur les rapports des sexes dans le règne végétal.

MM. Regnacq et Reucher font part à l'Académie de la perte douloureuse qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Sané, leur grand-père, décédé à Paris le 22 de ce mois.

La section d'économie rurale et d'art vétérinaire déclare, par l'organe de M. Silvestre, qu'il n'y a pas lieu, suivant elle, à procéder dans ce moment au remplacement de M. Ivart, vu le petit nombre de membres présens; on décide que l'Académie ira au scrutin sur cette question au commencement de la séance prochaine.

M. le président, en exécution du réglement, invite la section d'astronomie à vouloir bien se réunir pour décider s'il y a lieu à remplir la sixième place actuellement vacante dans son sein.

M. Poiteau lit un Mémoire tendant à faire admettre au nombre des vérités démontrées la théorie de Lahire, sur l'origine et la direction des fibres ligneuses dans les végétaux.

M. Constant Prévost, professeur à la Faculté des Sciences, demande à être chargé de l'examen géologique de l'île nouvelle qui s'est formée sur la côte de Sicile.

La lettre de M. Prévost sera renvoyée à la commission que l'Académie nommera aussitôt qu'elle aura reçu une réponse du ministre de la marine.

Séance du 29 août 1831.

Le secrétaire de l'Académie des Beaux-Arts demande que l'Académie des Sciences désigne deux ou trois de ses membres qui s'adjoindront à la commission nommée d'après le désir du ministre pour examiner une nouvelle théorie des phénomènes acoustiques de M. Cabillets.

Le ministre du commerce adresse une ordonnance

royale en vertu de laquelle s'opérera le retrait d'une somme de 300,000 francs placée entre les mains du sieur Harmann, et qui était destinée à l'acquittement du droit de mutation à exercer en Angleterre sur la succession de feu M. le baron de Montyon. Cette somme sera placée en rentes sur l'État à 5 pour cent.

M. Chevalier écrit qu'il a reconnu que la pierre lithographique existe en grande abondance dans le département de la Haute-Marne, où, faute de mieux, on l'emploie à la construction des bâtimens et à l'entretien des routes. Il désirerait que l'Académie *sollicitât un travail à ce sujet.*

M. Baër de Kœnigsberg remercie l'Académie à l'occasion de la médaille d'or qu'elle lui a décernée pour ses recherches sur le développement des animaux, et transmet un rapport abrégé de ses expériences sur la formation de l'œuf des mammifères.

M. André Michaux adresse une Notice de ses travaux relatifs à l'agriculture à l'appui de la demande qu'il a faite de la place vacante dans la section de ce nom.

Le ministre de la marine annonce que le brick *la Flèche*, qui doit aller visiter la nouvelle île de la Méditerranée, ne peut recevoir que deux passagers, et qu'il serait nécessaire que les naturalistes destinés à l'examiner partissent tout de suite. L'Académie charge MM. Cuvier, Brongniart et Beudant de lui présenter, séance tenante, les candidats pour cette mission.

M. Donné communique une Note de M. Desjolre sur l'emploi de la gélatine pour la nourriture des animaux.

M. Roulin rend compte de phénomènes observés dans l'Amérique méridionale et semblables à ceux qui viennent d'avoir lieu dans le midi de la France.

Des Lettres de MM. Delisle, Chaponnié et Lassis sur le choléra-morbus sont renvoyées directement à la commission.

L'Académie ajourne à quinzaine la délibération sur la question de savoir s'il y a ou s'il n'y a pas lieu de remplir la place vacante dans la section d'agriculture.

Elle ajourne également un semblable scrutin qui devait avoir lieu pour la place vacante dans la section d'astronomie.

M. Geoffroy St.-Hilaire présente en manuscrit son 5e Mémoire sur les pièces osseuses de l'oreille chez les crocodiles et chez les téléosaurus.

M. Silvestre rend un compte verbal d'un ouvrage du colonel Raucourt, intitulé : *Traité d'éducation positive*.

M. Dutrochet lit un Mémoire sur l'emploi du sable silereux comme substance fertilisante.

M. Girou de Buzareingue lit un Mémoire sur l'évolution et l'accroissement en grosseur des plantes exogènes.

L'Académie se forme en comité secret. La Commission nommée pendant la séance présente M. Constant Prévost, professeur de géologie à la Faculté des Sciences de Paris, pour aller examiner l'île qui vient de se former dans la Méditerranée. L'Académie adopte ce choix.

Extrait *d'une lettre de* M. Liebig *à* M. Gay-Lussac *sur la Décomposition de l'Alcool par le Chlore.*

Occupé, dans le cours de mes recherches, de l'action du chlore sur l'alcool, l'éther et l'esprit pyroacétique, j'ai trouvé les faits suivans :

1°. En faisant passer du chlore dans de l'alcool absolu, celui-ci est changé entièrement en une masse blanche cristalline ;

2°. Cette matière cristalline est un hydrate d'une combinaison nouvelle formée de chlore, de carbone et d'oxigène, que j'appellerai provisoirement *chloral* ;

3°. Le chloral privé d'eau est un liquide plus pesant que l'eau et s'y dissout. En combinaison avec de l'eau, il se change, après quelque temps, en une poudre blanche, insoluble dans ce liquide ;

4°. Les alcalis anhydres ne décomposent par le chloral, mais avec le concours de l'eau, il est transformé en acide *formique* et en un nouveau chlorure de carbone ;

5°. Ce nouveau chlorure de carbone se produit aussi en grande quantité, en distillant de l'alcool avec du chlorite de chaux (chlorure de chaux) ;

6°. Par l'action du chlore sur l'éther et sur l'esprit pyroacétique, il se produit des composés analogues au chloral.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	741,45	+15,2	80	740,80	+20,7	72	739,07	+19,2	80	739,55	+15,2	85	+20,7	+15,0	Couvert.	S.
2	744,20	+17,3	72	744,60	+19,4	61	744,80	+19,4	60	746,74	+14,0	80	+19,4	+12,5	Nuageux.	S.
3	751,42	+17,7	72	752,95	+19,2	64	753,43	+19,5	60	754,30	+15,0	80	+19,5	+13,7	Couvert.	S. O.
4	756,20	+17,8	76	757,00	+19,3	65	757,05	+19,1	60	757,40	+13,5	78	+20,0	+13,5	Nuageux.	S. O.
5	757,73	+17,0	74	757,63	+19,0	68	757,90	+16,2	85	759,70	+13,7	86	+19,0	+11,5	Couvert.	S S O.
6	760,67	+13,3	85	760,08	+19,1	71	759,12	+19,0	72	758,93	+13,5	80	+19,5	+10,3	Couvert.	S.
7	754,87	+17,0	76	753,60	+20,7	70	753,42	+21,6	60	752,26	+15,9	70	+21,6	+11,2	Beau.	S E.
8	751,60	+16,1	72	750,50	+20,1	63	750,04	+20,3	68	751,70	+13,8	86	+21,0	+12,0	Légers nuages.	S. E.
9	752,16	+13,5	80	752,47	+16,6	64	752,65	+16,7	60	753,05	+10,5	80	+16,7	+10,5	Nuageux.	S. O.
10	752,30	+14,5	80	752,45	+17,0	75	752,05	+16,8	80	751,05	+10,5	86	+17,0	+12,5	Pluie.	S.
11	753,50	+19,1	72	753,24	+21,2	70	752,36	+21,2	64	752,08	+16,0	70	+21,2	+15,5	Nuageux.	S.
12	753,30	+16,8	72	753,20	+20,8	66	752,94	+21,3	64	752,88	+17,5	72	+21,5	+13,0	Nuageux.	S.
13	753,57	+18,7	68	752,77	+21,0	60	751,94	+22,5	58	752,05	+18,2	70	+22,5	+15,5	Nuageux.	S.
14	753,26	+19,3	68	753,10	+22,8	60	752,57	+22,5	60	752,74	+17,0	70	+22,8	+14,5	Nuageut.	S.
15	754,50	+19,0	72	755,04	+18,7	72	755,12	+17,5	72	757,00	+15,2	82	+19,2	+14,5	Couvert.	S. O.
16	761,95	+14,3	80	762,55	+17,5	72	763,10	+17,0	60	765,03	+11,0	72	+17,5	+11,0	Très-nuageux	N. O
17	767,92	+11,2	86	767,86	+14,0	82	766,85	+16,0	62	767,44	+11,0	80	+16,0	+ 8,2	Nuageux, brouillard.	N. O.
18	766,90	+10,6	88	766,45	+13,4	82	765,57	+14,0	82	764,85	+13,3	84	+14,0	+ 6,5	Couvert, brouillard.	E. N. E.
19	762,02	+13,2	78	761,37	+17,2	62	760,42	+18,1	60	759,63	+11,7	75	+18,1	+10,7	Beau.	E
20	759,36	+10,5	82	758,93	+16,5	74	757,80	+19,4	65	757,83	+13,5	82	+19,4	+ 7,0	Beau.	S. E.
21	756,92	+13,5	88	756,32	+15,5	88	756,17	+16,0	88	759,53	+10,7	86	+16,2	+10,7	Pluie continuelle	S. O.
22	763,60	+ 9,6	80	761,50	+14,0	76	763,05	+14,5	70	762,78	+11,3	80	+14,5	+ 6,3	Très-nuageux.	S.
23	762,46	+14,7	78	762,18	+17,5	75	761,03	+16,7	72	760,00	+14,7	76	+17,5	+10,5	Nuageux.	S. S. O.
24	762,58	+13,5	78	762,92	+15,8	70	762,50	+16,5	66	761,30	+ 9,0	75	+16,5	+ 9,0	Nuageux.	S. O.
25	759,13	+10,7	80	757,08	+14,0	75	755,38	+15,7	72	753,67	+12,5	78	+16,2	+ 8,7	Nuageux, brouillard.	S. S. E.
26	752,00	+15,5	72	751,98	+19,0	68	751,58	+20,0	69	752,22	+16,0	80	+20,0	+13,3	Nuageux.	S.
27	751,76	+16,5	78	751,90	+21,7	58	751,80	+21,0	58	755,20	+16,7	84	+21,7	+13,2	Nuageux.	S.
28	763,10	+13,5	70	764,10	+16,5	68	764,37	+17,3	65	765,45	+13,3	76	+17,3	+11,5	Nuageux.	S.
29	764,46	+13,5	72	764,00	+15,5	70	763,50	+16,2	66	764,15	+13,0	72	+16,2	+10,7	Nuageux.	N.
30	765,34	+ 9,8	75	765,00	+12,5	73	764,55	+12,5	68	765,03	+ 6,8	76	+13,0	+ 6,8	Nuageux.	O.
31	765,63	+ 8,2	74	765,30	+12,6	65	764,56	+13,2	60	764,73	+ 6,0	72	+13,2	+ 5,2	Très-nuageux.	S O.
1	752,26	+16,1	77	752,21	+19,1	67	751,95	+18,8	68	752,57	+13,6	81	+19,4	+12,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	758,63	+15,3	77	758,45	+18,3	70	757,67	+18,9	63	758,15	+14,4	76	[illegible]	+11,6	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 5,755
3	760,63	+12,6	77	760,39	+15,9	71	759,86	+16,3	68	760,46	+11,8	77	+16,6	+ 9,5	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 5,225
	757,28	+14,6	77	757,12	+17,7	70	756,67	+18,0	67	757,17	+13,2	78	+18,3	+11,1	Moyennes du mois,	+14,7.



Sur *la Réfraction des rayons différemment colorés dans des cristaux à un et à deux axes optiques,*

Par M. Fr. Rudberg.

(Communiqué par l'auteur.)

La découverte remarquable faite par M. Fraunhofer des raies noires dans le spectre solaire, donnant aux recherches sur la réfraction de la lumière colorée un degré de précision auquel on ne pouvait atteindre auparavant, il est intéressant pour l'optique de déterminer par ce moyen exact les indices de réfraction. Fraunhofer, principalement dans le but de construire des objectifs achromatiques plus parfaits, avait lui-même déterminé la réfraction de la lumière colorée dans plusieurs espèces de flintglass et de crownglass, de même que dans quelques autres substances qui ne jouissent que de la simple réfraction. Mais pour les cristaux doués de la double réfraction, de semblables recherches manquaient entièrement, lesquelles pourraient cependant faire voir comment, en général, la double réfraction varie avec les différentes couleurs, et par suite, comment cette variation produit la différente inclinaison des axes optiques, que M. Herschel a observée pour les rayons différemment colorés dans les cristaux à deux axes. Outre cela, une recherche sur la double réfraction de la lumière colorée augmenterait encore le petit

nombre de déterminations précises de la dispersion, qui sont dues à Fraunhofer seul, et dès-lors ne paraît pas être sans intérêt.

Pour mesurer exactement l'angle de déviation des rayons réfractés par le prisme, de même que l'angle réfringent de celui-ci, je me suis servi du même cercle répétiteur qui, construit par Lenoir, fut employé par M. Swanberg pour la mesure du degré du méridien en Laponie, et qui, étant divisé d'après le système centésimal, donne immédiatement, au moyen des verniers de l'alidade, 50″ centés., ou à peu près 16″ sexagés. Pour les observations en question, j'avais arrangé l'instrument de la manière suivante : le limbe étant mis horizontalement, la lunette supérieure, qui était attachée à l'alidade, fut ôtée et placée sur l'un des bras d'un levier, dont le milieu reposait au centre du limbe, et dont l'autre bras fut chargé d'un contrepoids égal au poids de la lunette. Le tout était combiné d'une telle sorte, qu'en tournant l'alidade, on tournait la lunette, dont l'objectif décrivait par conséquent un arc de cercle autour du centre de l'instrument. A ce centre, était appliquée une tige en cuivre, faisant ainsi continuation de l'axe. Cette tige portait une plaque d'environ quatre pouces de diamètre, au-dessus de laquelle fut, au moyen de six vis, tenue, à distance de quelques lignes, une autre plaque, qui pouvait, par conséquent, être rendue horizontale. Dans un enfoncement de celle-ci, était un anneau en cuivre qui, portant une plaque de verre dépoli, et ayant son contour dentelé, tournait au moyen d'une vis, de sorte que le prisme, qui fut toujours placé sur la plaque de verre ayant son arête au

centre, pouvait être amené dans une telle position, que le rayon réfracté fût au minimum de déviation.

La lumière solaire fut introduite dans la chambre noire par une petite ouverture au moyen d'un héliostat de Fahrenheit, étant à la distance de 33 pieds du centre du cercle répétiteur. L'ouverture dans le volet, formée de deux plaques, dont l'une était mobile par une vis, pouvait être rendue plus ou moins étroite.

Le limbe restait toujours immobile pendant les observations. Pour en être sûr, l'autre lunette, qui était à la surface inférieure du limbe, avait ses fils croisés dirigés sur un objet, qui était situé de l'autre côté du lac Malarn, à une distance de plus de 2,500 pieds.

Pour mesurer l'angle réfringent du prisme, l'arête étant, comme il est déjà remarqué, au centre du cercle, le prisme fut tourné d'une telle manière, qu'on pouvait par la lunette voir successivement les deux images d'une mire, qui furent réfléchies par les deux faces formant l'arête du prisme. La mire était la barre d'une fenêtre dans une maison située sur le rivage opposé du lac Malarn, à la distance de plus de 2,500 pieds. Il est évident qu'en tournant le point d'intersection des fils croisés respectivement sur chacune des images de la mire réfléchies dans les deux faces, l'angle, qu'a décrit la lunette, est exactement le double de celui du prisme.

Quant à l'angle de déviation, le prisme fut tourné d'une telle manière que l'angle de déviation du rayon réfracté fût premièrement le moindre possible, par exemple, à gauche, et puis le moindre à droite, de sorte que l'angle, décrit par la lunette, fût toujours justement le double de l'angle de déviation.

Les raies noires, dont j'ai mesuré la déviation, sont les mêmes que celles qu'avait marquées Fraunhofer avec les lettres B, C, D, E, F, G, H. Je n'ai pas mis le prisme dans la position de la moindre déviation pour chaque raie individuelle, mais, ayant mis le prisme dans cette position pour une, j'ai mesuré la déviation double de celle-ci et des autres, en laissant le prisme immobile, ce qui rend les observations plus faciles et plus sûres.

Les indices de réfraction sont, dans cette méthode d'opérer, très-faciles à calculer. L'angle que fait le rayon incident avec la face antérieure du prisme étant $= 90^\circ - x$, l'angle que fait le rayon réfracté avec cette même face $= 90^\circ - z$, la déviation $= \Delta$, l'angle du prisme $= \varepsilon$, et enfin l'indice de réfraction $= n$, on a :

$$\text{Sin. } x = n. \text{ Sin. } z.$$

$$\text{Sin. } (\Delta + \varepsilon - x) = n. \text{ Sin. } (\varepsilon - z).$$

Si le prisme est au minimum de déviation pour un certain rayon, on aura pour celui-ci : $x = \frac{1}{2}(\Delta + \varepsilon)$ et $z = \frac{1}{2}\varepsilon$, d'où par suite :

$$n = \frac{\text{Sin. } \frac{1}{2}(\Delta + \varepsilon)}{\text{Sin. } \frac{1}{2}\varepsilon}.$$

Pour un autre rayon, dont la déviation, dans la même situation du prisme, est $= \Delta - \delta$, et dont l'indice de réfraction $= n'$, on aura :

$$\text{Sin. } \tfrac{1}{2}(\Delta + \varepsilon) = n'. \text{ Sin. } z'$$

$$\text{Sin. } \left(\tfrac{1}{2}(\Delta + \varepsilon) - \delta\right) = n'. \text{ Sin. } (\varepsilon - z').$$

En posant $z' = \frac{1}{2}\varepsilon + \zeta$, on déduit :

$$\text{Sin.}\ \tfrac{1}{2}(\Delta + \varepsilon - \delta).\ \text{Cos.}\ \tfrac{1}{2}\delta = n'.\ \text{Sin.}\ \tfrac{1}{2}\varepsilon.\ \text{Cos.}\ \zeta.$$
$$\text{Cos.}\ \tfrac{1}{2}(\Delta + \varepsilon - \delta).\ \text{Sin.}\ \tfrac{1}{2}\delta = n'.\ \text{Cos.}\ \tfrac{1}{2}\varepsilon.\ \text{Sin.}\ \zeta.$$

et par conséquent :

$$\text{Tang.}\ \zeta = \text{tang.}\ \tfrac{1}{2}\delta.\ \text{Tang.}\ \tfrac{1}{2}\varepsilon.\ \text{Cot.}\ \tfrac{1}{2}(\Delta + \varepsilon - \delta).$$

Ayant calculé par cette formule la valeur de l'angle ζ, on obtient :

$$n' = \frac{\text{Sin.}\ \frac{1}{2}(\Delta + \varepsilon)}{\text{Sin.}\ (\frac{1}{2}\varepsilon + \zeta)}.$$

PREMIÈRE SECTION.

Réfraction dans les cristaux à un axe optique.

Le cristal de roche. Deux prismes de ce cristal furent taillés d'une telle manière, que l'arête du prisme était parallèle à l'axe de cristallisation, et que, par conséquent, les deux rayons suivaient la loi de la réfraction simple. Le prisme fut mis dans une telle position, que la raie H, dans le spectre extraordinaire, fut réduite au minimum de déviation, et les autres raies, non seulement de ce spectre, mais encore celles du spectre ordinaire, furent toutes mesurées dans cette même position du prisme.

A cause de ce que les deux spectres se couvrent toujours, en partie, dans le cristal de roche, je me suis servi,

pour pouvoir observer chacun des spectres séparément, d'une plaque de tourmaline, taillée parallèlement à l'axe. Etant mise devant l'ouverture de l'oculaire, elle donnait, si son axe était parallèle à l'arête du prisme, c'est-à-dire à l'axe de cristallisation, seulement passage à la lumière du spectre extraordinaire, tandis que, son axe étant perpendiculaire à l'arête, elle ne laissait passer que la lumière ordinaire.

L'angle d'un des prismes était = 52°,940 ou 47° 38′ 46″; et celui de l'autre = 50°,372 ou 45° 20′ 5″. Ces valeurs sont les moyennes de plusieurs observations qui, donnant immédiatement l'angle double, ne différaient entre elles guère que de 0°,005 ou de 16″.

Les tableaux suivans contiennent le résultat moyen des déviations doubles observées, dont la différence montait à 32″ ou à 0°,01.

Le prisme n° 1, dont l'angle réfringent = 52°,940. Température = + 18° cent.

LA RAIE.	DÉVIATION DOUBLE OBSERVÉE DANS	
	LE SPECTRE EXTRAORDINAIRE.	LE SPECTRE ORDINAIRE.
H.	68°,730	67°,466
G.	68 ,190	66 ,950
F.	67 ,568	66 ,343
E.	67 ,223	66 ,012
D.	66 ,823	65 ,628
C.	66 ,503	65 ,320
B.	66 ,377	65 ,200

Le prisme n° 2, dont l'angle réfringent = 50°,372.
Température = + 18° cent.

LA RAIE.	DÉVIATION DOUBLE OBSERVÉE DANS LE SPECTRE EXTRAORDINAIRE.	DÉVIATION DOUBLE OBSERVÉE DANS LE SPECTRE ORDINAIRE.
H.	64°,457	63°,285
G.	63 ,955	62 ,805
F.	63 ,375	62 ,245
E.	63 ,057	61 ,935
D.	62 ,685	61 ,580
C.	62 ,390	61 ,290
B.	62 ,275	61 ,180

Les indices de réfraction, calculés d'après ces observations, sont renfermés dans le tableau suivant :

LA RAIE.	LE SPECTRE EXTRAORDINAIRE Prisme n° 1.	LE SPECTRE EXTRAORDINAIRE Prisme n° 2.	DIFFÉRENCE.	LE SPECTRE ORDINAIRE Prisme n° 1.	LE SPECTRE ORDINAIRE Prisme n° 2.	DIFFÉRENCE.
H.	1,56769	1,56776	0,00007	1,55814	1,55821	0,00007
G.	1,56361	1,56369	0,00008	1,55421	1,55429	0,00008
F.	1,55892	1,55896	0,00004	1,54960	1,54970	0,00010
E.	1,55629	1,55634	0,00005	1,54709	1,54714	0,00005
D.	1,55325	1,55331	0,00006	1,54414	1,54423	0,00009
C.	1,55083	1,55088	0,00005	1,54179	1,54184	0,00005
B.	1,54987	1,54994	0,00007	1,54088	1,54093	0,00005

Les différences qui se montrent ne sont évidemment que des fautes d'observation. En prenant la moyenne des deux résultats, on aura les indices suivans, qui ne peuvent guère être fautifs que de 0,00005.

LA RAIE.	EXTRAORDINAIRE.	ORDINAIRE.
H.	1,56772	1,55817
G.	1,56365	1,55425
F.	1,55894	1,54965
E.	1,55631	1,54711
D.	1,55328	1,54418
C.	1,55085	1,54181
B.	1,54990	1,54090

Malus avait trouvé pour le rayon extraordinaire l'indice = 1,55817, et pour le rayon ordinaire, l'indice = 1,54843, qui, étant tous les deux situés entre F et E, se correspondent aussi bien qu'on peut attendre, puisque, de son temps, les points fixes ou les raies du spectre n'étaient pas connues.

Quant à la question sur la dispersion des deux rayons du cristal de roche, on trouve, en comparant l'indice ordinaire et extraordinaire pour les différentes couleurs, que la double réfraction est la plus grande pour la lumière violette, et la moindre pour la lumière rouge, ou, en général, *que la double réfraction est d'autant plus forte, que la réfrangibilité individuelle de la couleur est elle-même plus grande*; car en désignant

[redacted]

par n' l'indice du rayon ordinaire, et par n'' celui du rayon extraordinaire, on a pour les différentes couleurs :

LA RAIE.	LE RAPPORT $\frac{n''}{n'}$.
H.	1,00613
G.	1,00605
F.	1,00599
E.	1,00594
D.	1,00589
C.	1,00586
B.	1,00584

D'où il suit que le rapport $\frac{n''}{n'}$ va toujours en augmentant depuis l'extrémité rouge jusqu'à l'extrémité violette du spectre, et que, par conséquent, à plus forte raison, la différence des vitesses des deux rayons augmente pour les diverses couleurs dans le même sens.

Le spath calcaire. De ce cristal, j'avais fait tailler deux prismes ayant l'arête parallèle à l'axe de cristallisation. Je ne pus me servir que d'un. L'angle de celui-ci était $= 66°,577$ ou $59° \ 55' \ 9''$.

Dans le spectre extraordinaire, c'était la raie H qui fut réduite au minimum de déviation, et le prisme resta dans cette position pendant la mesure des autres raies de ce spectre.

Dans le spectre ordinaire, au contraire, qui avait une étendue presque trois fois plus grande, la lumière

violette étant très-faible et la raie H très-large, je choisis, pour plus de sûreté, la raie F, qui fut réduite à la moindre déviation. Puisque le prisme restait dans cette position, il est évident que, dans la valeur de l'indice π, il faut mettre θ négatif pour les deux raies H et G, mais positif pour les raies E, D, C et B.

Les résultats moyens des observations se trouvent dans le tableau suivant.

Température = + 17° $\frac{3}{4}$.

LA RAIE.	LA DÉVIATION DOUBLE OBSERVÉE DANS LE SPECTRE	
	ORDINAIRE.	EXTRAORDINAIRE.
H.	121°,130	82°,030
G.	119 ,440	81 ,405
F.	117 ,545	80 ,685
E.	116 ,535	80 ,295
D.	115 ,385	79 ,855
C.	114 ,495	79 ,515
B.	114 ,175	79 ,390

Les indices calculés sont :

LA RAIE.	ORDINAIRE.	EXTRAORDINAIRE.
H.	1,68330	1,49780
G.	1,67617	1,49453
F.	1,66802	1,49075
E.	1,66360	1,48868
D.	1,65850	1,48635
C.	1,65452	1,48455
B.	1,65308	1,48391

Les indices qu'a donnés Malus sont 1,6543 et 1,4833. En appelant, comme précédemment, n' l'indice du yon ordinaire, et n'' celui du rayon extraordinaire, n a les valeurs du rapport $\frac{n'}{n''}$ dans le tableau qui suit :

LA RAIE.	LE RAPPORT $\frac{n'}{n''}$.
H.	1,12385
G.	1,12154
F.	1,11891
E.	1,11750
D.	1,11582
C.	1,11449
B.	1,11400

D'où l'on voit incontestablement *l'augmentation de la double réfraction avec la réfrangibilité individuelle des couleurs*, et par conséquent, la confirmation la plus positive du résultat des expériences précédentes sur le cristal de roche.

DEUXIÈME SECTION.

Réfraction dans les cristaux à deux axes optiques.

Les cristaux de ce genre que j'ai pu me procurer, étaient l'arragonite, la topaze incolore et la topaze de Schneckenstein. Cependant je n'ai pas pu me servir de celle-ci, dont j'avais des espèces bien grandes et belles, parce que dans tout l'intérieur il y avait des faces de clivage qui, étant toujours parallèles aux faces extérieures, réfléchissaient le rayon solaire d'une manière tellement confusé, que le spectre n'était pas distinct. J'ai, par conséquent, seulement pu faire des expériences avec l'arragonite et la topaze incolore ou blanche.

Avant d'entrer dans la description des expériences, je vais exposer en peu de mots un résumé de la théorie de la double réfraction dans les cristaux à deux axes, parce que c'est seulement par cette belle théorie de Fresnel qu'on peut concevoir dans quelle direction il a fallu tailler les prismes.

Fresnel, qui avait le premier développé l'intime dépendance de la double réfraction et de la polarisation de la lumière, fondait sa théorie sur deux hypothèses, savoir : 1° que dans les cristaux à double réfraction,

l'élasticité du milieu vibrant est différente dans des différentes directions, et, 2° que les vibrations de la lumière polarisée se font à la fois perpendiculairement à la direction de propagation et au plan de polarisation.

Il suppose que dans chaque substance cristallisée il y a trois directions perpendiculaires entre elles, nommées axes d'élasticité, ou axes de cristallisation, selon lesquelles l'élasticité peut, en général, être différente. Si l'élasticité est la même dans toutes ces trois directions, le cristal appartient au système régulier, et ne jouit pas de la double réfraction; si elle est égale dans deux directions, le cristal est doublement réfringent et a *un* axe optique; et enfin si l'élasticité est inégale dans toutes les trois directions, le cristal a *deux* axes optiques. De la différence d'élasticité il résulte, pour la lumière, une différente vitesse, laquelle, les vibrations étant toujours perpendiculaires à la direction du rayon et à son plan de polarisation, doit nécessairement, en général, devenir inégale pour les deux rayons dans lesquels la lumière se divise, et dont les plans de polarisation sont perpendiculaires entre eux. Il n'y a dans les cristaux à deux axes optiques que deux directions, celles de ces axes mêmes, dans lesquelles les deux rayons se propagent avec la même vitesse. Par conséquent, pour apprécier la vitesse des deux rayons dans une direction quelconque, il faut savoir déterminer leurs plans de polarisation, ce qui se fait par les considérations suivantes. Le plan dans lequel sont situés les deux axes optiques, contient encore deux des axes de cristallisation, dont l'un bissecte l'angle aigu, et l'autre bissecte l'angle obtus des axes optiques. En se figurant donc deux plans passant

par la direction selon laquelle on voulait avoir la vitesse des deux rayons, et respectivement par chacun des axes optiques, le plan qui coupe en deux parties égales l'angle formé par ces deux plans, sera le plan de polarisation d'un des deux rayons, celui de l'autre étant perpendiculaire à ce plan, et passant par la direction donnée.

Il suit de là que, si la lumière vient dans une direction perpendiculaire à l'un des axes de cristallisation, l'un des rayons doit avoir son plan de polarisation perpendiculaire à cet axe, et être produit par des vibrations parallèles à cet axe. La vitesse avec laquelle se propagent ces vibrations, ne dépendant que de l'élasticité dans le sens de cet axe, il est évident qu'elle reste la même, quelle que soit la direction du rayon dans le plan perpendiculaire à l'axe. L'autre rayon, au contraire, dont le plan de polarisation passe par l'axe, et par conséquent change avec sa direction, aura des vitesses différentes dans des différentes directions, parce que ses vibrations, se faisant toujours dans le plan des deux autres axes de cristallisation, peuvent devenir successivement parallèles à l'un et à l'autre de ces axes, et par suite, subir tout le changement de vitesse de propagation qu'admet la différence d'élasticité dans ces deux sens.

Si, par conséquent, on fait tailler un prisme d'une telle manière que l'arête devienne parallèle à l'un des axes de cristallisation, celui des deux rayons dont le plan de polarisation est perpendiculaire à l'axe, doit avoir une vitesse constante, et suivre, en se réfractant, la loi de Descartes. La vitesse de l'autre rayon dépend de sa direction par rapport aux deux autres axes de cristallisation. Ayant taillé ainsi trois prismes, dont chacun

[redacted]

ait son arête parallèle respectivement à l'un des axes de cristallisation, et determinant dans chaque prisme l'indice de réfraction du rayon, dont la vitesse reste invariable, on aura *les trois élémens* dont dépend la double réfraction du cristal.

L'exposition des résultats de la théorie mathématique de Fresnel éclaircira encore mieux ce qui vient d'être dit. En appelant, dans l'esprit du système d'émanation, v', v'' les vitesses des deux rayons, ι', ι'' les angles que fait avec les deux axes optiques la direction commune des rayons, on a la vitesse d'un de ceux-ci par l'équation

$$v'^2 = A + B. \text{ Sin.}^2 \tfrac{1}{2} (\iota' - \iota''),$$

et celle de l'autre par l'équation

$$v''^2 = A + B. \text{ Sin.}^2 \tfrac{1}{2} (\iota' + \iota''),$$

où A et B sont des constantes.

Il a déjà été remarqué que des axes de cristallisation, deux sont situés dans le même plan que les axes optiques, et que le troisième est perpendiculaire à ce plan. J'appellerai, dans ce qui suit, l'axe de cristallisation qui bissecte l'angle aigu des axes optiques, l'*axe A*; celui qui bissecte l'angle obtus, l'*axe B*; et enfin celui qui est perpendiculaire au plan des axes optiques, l'*axe C*.

De ce qui précède, on conclut que,

1° *Si l'arête du prisme est parallèle à l'axe A*, et si les deux rayons sont par conséquent réfractés dans un plan perpendiculaire à cet axe, on aura toujours, si les angles ι' et ι'' sont comptés de l'axe A, $\iota' + \iota'' = 180°$, et ainsi :

$$v'^2 = A + B . \text{Cos.}^2 \, \varepsilon'' \text{ et } v''^2 = A + B.$$

Cette dernière vitesse est constante, et, d'après ce qui vient d'être dit, on voit que cette vitesse est celle du rayon dont le plan de polarisation est perpendiculaire à l'axe A.

La vitesse de l'autre rayon dépend de la valeur de l'angle ε'', qui peut varier depuis $\varepsilon'' = 90^\circ$ jusqu'à $\varepsilon'' = 90^\circ - \frac{1}{2}\alpha$, en appelant α l'angle aigu des axes optiques. La valeur du carré de cette vitesse varierait ainsi :

$$\text{entre } A \text{ et } A + B . \text{Sin.}^2 \tfrac{1}{2}\alpha.$$

2° *Si l'arête du prisme est parallèle à l'axe B*, on a toujours $\varepsilon' = \varepsilon''$, et par suite :

$$v'^2 = A$$

et

$$v''^2 = A + B . \text{Sin.}^2 \, \varepsilon.$$

La vitesse v' est, dans ce prisme, constante, et appartient au rayon qui est polarisé dans un plan perpendiculaire à l'axe B.

La vitesse de l'autre rayon dépend de la valeur de ε entre les limites $\varepsilon = \frac{1}{2}\alpha$ et $\varepsilon = 90^\circ$. Donc le carré de cette vitesse peut varier :

$$\text{entre } A + B \text{ et } A + B . \text{Sin.}^2 \tfrac{1}{2}\alpha.$$

3° *Si l'arête du prisme est parallèle à l'axe C*; on aura toujours $\varepsilon' = \varepsilon'' + \alpha$, d'où :

$$v'^2 = A + B.\ \mathrm{Sin.}^2\ \tfrac{1}{2}\ [illegible]$$

et

$$v''^2 = A + B.\ \mathrm{Sin.}^2\ (\varepsilon'' + \tfrac{1}{2}\alpha).$$

Dans ce prisme, la vitesse v' est constante et appartient au rayon dont le plan de polarisation est perpendiculaire à l'axe C.

L'angle ε'' pouvant avoir des valeurs différentes depuis $\varepsilon'' = 90^\circ - \frac{1}{2}\alpha$ jusqu'à $\varepsilon'' = -\frac{1}{2}\alpha$, le carré de la vitesse de l'autre rayon varierait

entre A et $A + B$.

Si, à présent, dans trois prismes taillés de la manière décrite, on observe la déviation du rayon, dont la vitesse reste constante indépendamment de la direction, et qu'on en calcule l'indice de réfraction, on aura les valeurs des trois quantités A, B et α. En appelant n' l'indice dans le prisme dont l'arête est parallèle à l'axe A, n''' celui dans le prisme qui a l'arête parallèle à l'axe B, et n'' celui dans le prisme dont l'arête parallèle à l'axe C, on aura, la vitesse de la lumière dans l'air étant prise pour unité :

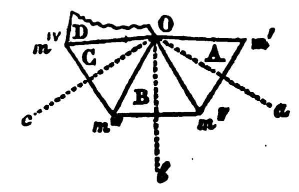
$$n'^2 = A + B.$$
$$n'''^2 = A.$$
$$n''^2 = A + B.\ \mathrm{Sin.}^2\ \tfrac{1}{2}\alpha.$$

D'où, par conséquent :

$$A = n'''^2.$$
$$B = n'^2 - n'''^2.$$
$$\mathrm{Sin.}^2\ \tfrac{1}{2}\alpha = \frac{n''^2 - n'''^2}{n'^2 - n'''^2}.$$

Après cett[redacted]rte exposition des résultats de la théorie générale de [redacted]el, je viens à la description des expériences et de leurs résultats.

L'arragonite. Le cristal qui m'a servi pour les expériences, était de la Bohême, et composé des quatre individus *A*, *B*, *C*, *D*, dont la section perpendiculaire à l'axe du cristal est représentée à peu près dans sa grandeur réelle, par la figure ci-jointe.



Pour séparer ces individus, le cristal fut coupé dans le sens perpendiculaire à sa longueur, qui était de plus de quatre pouces, en plusieurs morceaux, et les faces de coupure furent bien polies. En regardant au travers de ces faces, il était facile, par la réflexion de la lumière incidente, de reconnaître les faces de jonction des individus. L'un de ceux-ci fut donc séparé des autres adjacens en taillant jusqu'à ce qu'on ne vît plus la moindre trace de faces de jonction. S'étant ainsi procuré des cristaux individuels, les prismes en furent taillés de la manière suivante.

1° *Le prisme A.* Ce pri[redacted]e fut coupé de sorte que l'arête devint parallèle à l'axe du cristal pyramidal, c'est-à-dire à l'axe *A* de cristallisation. Les faces de

coupure dont je viens de parler furent rendues justement perpendiculaires à l'axe de la pyramide, en les faisant également incliner sur toutes les surfaces naturelles de celui-ci. Prenant une telle surface de coupure pour base, je faisais tailler trois faces perpendiculaires à cette base, et ayant ainsi un prisme triangulaire, je me suis servi de deux de ses angles comme angles réfringens, et c'est à eux que se rapportent les observations faites avec les prismes, notées dans ce qui suit : le prisme *A*, n° 1, et le prisme *A*, n° 2.

2° *Les prismes B*. Pour ceux-ci, dont l'arête était parallèle à l'axe *B* de cristallisation, situé dans le plan des axes optiques, il fallait déterminer premièrement ce plan. Pour le faire, un morceau du cristal, dont les faces de coupure, perpendiculaires à l'axe *A*, étaient bien polies, fut attaché à l'axe d'un goniomètre d'une telle sorte, qu'en tournant le limbe de celui-ci et tenant l'œil dans une position bien fixe, les deux systèmes des anneaux elliptiques qui, au moyen de la lumière polarisée, se montrent autour des axes optiques, avaient leurs axes noirs dans le même plan. Ce plan, parallèle à celui du limbe, était, par conséquent, le plan des axes optiques. Dans les individus particuliers il passe selon les lignes *Oa*, *Ob*, *Oc*, qui sont perpendiculaires respectivement à $m' m''$, $m'' m'''$, et $m''' m^{IV}$. Après avoir ainsi déterminé, aussi exactement que possible, le plan des axes optiques, je faisais tailler une face perpendiculaire à ce plan, et parallèle à l'axe *A*. Cette face devenant la base du prisme, deux faces furent taillées perpendiculaires à elles, et se coupant par conséquent dans une ligne parallèle à l'axe *B*. Les deux prismes de ce genre

sont désignés par le prisme *B*, n° 1, et prisme *B*, n° 2.

3° *Les prismes C.* L'arête de ces prismes devant être parallèle à l'axe *C*, ils furent construits d'après le même principe que les précédens, avec cette seule différence que leur base fut faite parallèle au plan des axes optiques. Ils sont marqués dans ce qui suit par le prisme *C*, n° 1, prisme *C*, n° 2, et prisme *C*, n° 3.

Il était facile de juger lequel des deux spectres provenait de la lumière, qui se propageait avec la vitesse constante, parce que, à cause de ce que les vibrations de cette lumière s'exécutent parallèlement à l'arête, on n'avait besoin que de mettre devant l'ouverture de l'oculaire de la lunette une plaque de tourmaline, de sorte que son axe de cristallisation fût parallèle à l'arête. Si elle laissait passer la lumière, c'était le spectre en question.

Le prisme A, *n°* 1. Le double angle réfringent observé $= 148°,270$, d'où le simple $= 66° \ 43' \ 17''$. Température $= + 19°$.

Dans le spectre dont les déviations sont les plus grandes, la raie F était réduite au minimum de déviation, et dans l'autre spectre, la raie H.

LA RAIE.	DOUBLE déviation observée dans le spectre, dont le plan de polarisation était	
	Perpendiculaire à l'axe A.	Parallèle à l'axe A.
H.	109°,535	163°,507
G.	108 ,625	160 ,557
F.	107 ,585	157 ,356
E.	107 ,020	155 ,732
D.	106 ,390	153 ,906
C.	105 ,890	152 ,527
B.	105 ,715	152 ,020

Le prisme A, n° 2. Le double angle réfringent observé = 115°,130; et ainsi le simple = 51°48′ 31″. Température = + 18°.

La raie F était dans les deux spectres réduite au minimum de déviation.

LA RAIE.	DOUBLE déviation observée dans le spectre, dont le plan de polarisation était	
	Perpendiculaire à l'axe A.	Parallèle à l'axe A.
H.	73°,130	99°,020
G.	72 ,615	97 ,897
F.	72 ,005	96 ,580
E.	71 ,677	95 ,887
D.	71 ,305	95 ,090
C.	71 ,025	94 ,480
B.	70 ,917	94 ,250

Si, à présent, on calcule, d'après les observations avec les deux prismes, l'indice de réfraction des rayons polarisés perpendiculairement à l'axe A, on trouve :

LA RAIE.	LES INDICES de réfraction du spectre dont le plan de polarisation est perpendiculaire à l'axe A.		DIFFERENCE.
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	
H.	1,54226	1,54225	+0,00001
G.	1,53880	1,53885	—0,00005
F.	1,53480	1,53478	+0,00002
E.	1,53264	1,53265	—0,00001
D.	1,53015	1,53011	+0,00004
C.	1,52818	1,52822	—0,00004
B.	1,52747	1,52751	—0,00004

Les différences ne sont évidemment que des fautes inévitables d'observation, et l'invariabilité de la vitesse du rayon polarisé perpendiculairement à l'axe A, par conséquent, bien constatée. Quant à l'autre rayon, sa vitesse ne peut pas être constante d'après la théorie, et les observations le démontrent en effet. Je donnerai seulement l'indice de deux rayons pour faire voir la différence.

LA RAIE.	Spectre dont le plan de polarisation passe par l'axe A.		DIFFERENCE.
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	
H.	1,70996	1,70590	0,00406
F.	1,69502	1,69128	0,00374

D'où il suit évidemment que la vitesse de ce rayon est variable avec la direction.

Prisme B, n° 1. L'angle réfringent = 36° 13′ 30″. Température = + 18°.

Dans le spectre dont les déviations étaient les plus grandes, la raie F fut réduite au minimum de déviation, et dans l'autre la raie H.

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre, dont le plan de polarisation était	
	Perpendiculaire à l'axe B.	Parallèle à l'axe B.
H.	62°,250	46°,850
G.	61 ,600	46 ,540
F.	60 ,850	46 ,175
E.	60 ,450	45 ,980
D.	59 ,990	45 ,755
C.	59 ,630	45 ,580
B.	59 ,500	45 ,515

Prisme B, n° 2. L'angle réfringent = 40° 12′ 3″.
Température = + 18°.

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre polarisé	
	Perpendiculairement à l'axe B.	Parallèlement à l'axe B.
H.	70°,635	52°,970
G.	69 ,885	52 ,610
F.	[illegible] ,020	52 ,200
E.	68 ,555	51 ,975
D.	68 ,025	51 ,715
C.	67 ,615	51 ,515
B.	67 ,460	51 ,445

Dans le spectre dont les déviations sont les plus grandes, la raie F était réduite au minimum, et dans l'autre la raie H.

Le calcul donne pour le spectre dont le plan de polarisation est perpendiculaire à l'axe B, les valeurs suivantes des indices.

[redacted]

.A RAIE.	SPECTRE polarisé perpendiculairement à l'axe B.		DIFFERENCE.
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	
H.	1,71019	1,71004	0,00015
G.	1,70325	1,70311	0,00014
F.	1,69520	1,69510	0,00010
E.	1,69091	1,69078	0,00013
D.	1,68595	1,68583	0,00012
C.	1,68206	1,68200	0,00006
B.	1,68066	1,68057	0,00009

Les différences sont ici plus grandes que pour les ismes A, mais cela tient sans doute à la grande diffilté de déterminer avec la dernière exactitude le plan s axes optiques, et de tailler une face perpendiculaire :e plan. On peut donc considérer l'invariabilité de la tesse du rayon, polarisé perpendiculairement à l'axe , comme étant constatée par ces observations, dont les sultats moyens ne doivent pas être erronés de 0,0001.
Calculant les indices des raies de l'autre spectre, on ouve des différences plus notables, comme on le voit r le tableau suivant, où j'en ai seulement inséré ux :

LA RAIE.	Spectre dont le plan de polarisation passe par l'axe B.		DIFFÉRENCE.
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	
H.	1,54242	1,54277	0,00035
G.	1,53493	1,53529	0,00036

Prisme C, n° 1. L'angle réfringent = 29° 43′ 21″. Température = + 17°. La raie H fut, dans les deux spectres, réduite au minimum de déviation.

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre polarisé	
	Perpendiculairement à l'axe C.	Parallèlement à l'axe C.
H.	49°,210	38°,090
G.	48 ,715	37 ,835
F.	48 ,150	37 ,535
E.	47 ,850	37 ,375
D.	47 ,505	37 ,190
C.	47 ,230	37 ,050
B.	47 ,125	36 ,990

Prisme C, n° 2. L'angle réfringent = 41° 34′ 32″. Température = + 16°. Dans le spectre qui est le plus dévié, je réduisais la raie F à la moindre déviation, et dans l'autre la raie H.

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre polarisé	
	Perpendiculairement à l'axe C.	Parallèlement à l'axe C.
H.	73°,125	57°,195
G.	72 ,365	56 ,780
F.	71 ,475	56 ,300
E.	71 ,000	56 ,040
D.	70 ,460	55 ,745
C.	70 ,040	55 ,515
B.	69 ,870	55 ,430

Prisme C, n° 3. L'angle réfringent = 45° 14′ 19″. Température = + 16°. Dans les deux spectres, la raie F fut réduite au minimum de déviation.

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre polarisé	
	Perpendiculairement à l'axe C.	Parallèlement à l'axe C.
H.	81°,655	77°,690
G.	80 ,780	76 ,910
F.	79 ,770	76 ,000
E.	79 ,230	75 ,530
D.	78 ,610	74 ,980
C.	78 ,135	74 ,540
B.	77 ,945	74 ,380

Quant aux observations faites avec ce dernier prisme, il est cependant à remarquer que les deux spectres n'étaient pas exactement dans le même plan horizontal, et qu'en mesurant l'angle réfringent, je trouvais l'une des faces du prisme un peu inclinée contre la base. Cela était facile à reconnaître, parce que, après avoir dirigé le milieu des fils croisés de la lunette directement sur un point déterminé de la mire, on voyait que l'image de ce point, réfléchi par cette face, ne coïncidait plus avec le milieu des fils. Je n'aurais pas même rapporté ces observations, s'il n'arrivait que dans ce prisme les deux spectres sont presque en contact, lorsque, au contraire, dans les autres prismes *C*, ils sont très-éloignés l'un de l'autre, et que ce fait donne la preuve de la variation que subit la vitesse du rayon polarisé parallèlement à l'axe *C*, selon qu'il a des directions différentes.

Calculant les indices de réfraction pour les trois prismes *C*, on trouve :

LA RAIE.	SPECTRE dont le plan de polarisation était perpendiculaire à l'axe C.		
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	Prisme n° 3.
H.	1,70512	1,70505	1,70550
G.	1,69830	1,69843	1,69875
F.	1,69049	1,69058	1,69094
E.	1,68634	1,68635	1,68674
D.	1,68157	1,68156	1,68190
C.	1,67777	1,67781	1,67820
B.	1,67632	1,67630	1,67671

Les résultats obtenus au moyen du prisme n° 1 et n° 2, s'accordent très-bien; celui donné par le prisme n° 3 est d'environ 0,0004 trop grand. Je le rejetterai par cette raison, et prendrai la moyenne seulement des deux premiers.

Pour l'autre spectre qui était polarisé parallèlement à l'axe *C*, les indices calculés d'après les observations des trois prismes, sont bien différens, comme le montre le tableau suivant.

LA RAIE.	SPECTRE dont le plan de polarisation était parallèle à l'axe C.		
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	Prisme n° 3.
H.	1,55043	1,56158	1,67472
F.	1,54265	1,55331	1,66151

La différence monte ainsi pour ce spectre jusqu'à 0,124, tandis que pour l'autre, si l'on fait exception des résultats du prisme n° 3, qui, par les raisons indiquées, étaient un peu erronées, l'accord est aussi parfait que possible. En comparant donc ce résultat avec les résultats identiques, auxquels ont conduit les observations faites avec les prismes *A* et les prismes *B*, on voit, l'arragonite étant parmi les cristaux à deux axes un de ceux qui jouissent de la plus forte double réfraction, *que le théorème fondamental qu'a établi* Fresnel *dans sa théorie de la double réfraction*

dans les cristaux à deux axes optiques, savoir : l'invariabilité de la vitesse d'un rayon aussi long-temps que son plan de polarisation reste le même, est incontestablement confirmée par les observations précédentes.

En prenant la moyenne des deux systèmes des indices pour chacun des trois spectres dont les plans de polarisation étaient respectivement perpendiculaires aux trois axes de cristallisation, on aura les *éléments de réfraction* de l'arragonite dans le tableau suivant.

LA RAIE.	SPECTRE dont le plan de polarisation est perpendiculaire à		
	L'axe A.	L'axe B.	L'axe C.
H.	1,54226	1,71011	1,70509
G.	1,53882	1,70318	1,69836
F.	1,53479	1,69515	1,69053
E.	1,53264	1,69084	1,68634
D.	1,53013	1,68589	1,68157
C.	1,52820	1,68203	1,67779
B.	1,52749	1,68061	1,67631

En appelant n', n'' et n''' les indices de réfraction dans les spectres polarisés perpendiculairement aux axes *A*, *C* et *B*, et calculant les rapports $\frac{n'''}{n'}$ et $\frac{n'''}{n''}$, on trouve :

[redacted]

LA RAIE.	LE RAPPORT $\frac{n'''}{n'}$.	LE RAPPORT $\frac{n'''}{n''}$.
H.	1,10883	1,00294
G.	1,10681	1,00284
F.	1,10449	1,00273
E.	1,10322	1,00267
D.	1,10154	1,00257
C.	1,10066	1,00253
B.	1,10024	1,00256

Ces rapports allant toujours en augmentant de-iis l'extrémité rouge du spectre jusqu'à l'extrémité olette (car si la valeur de $\frac{n'''}{n''}$ pour la raie B, est us grande que celle de la raie C, cela provient évi-emment des petites erreurs d'observation), on voit ıe chaque couleur a dans l'arragonite une double ré-action, d'autant plus forte qu'elle est plus réfrangible. e résultat est parfaitement d'accord avec celui qu'avait onné précédemment les expériences faites avec le cris-l de roche et le spath d'Islande. On peut donc conclure, ı'en général,

Chaque couleur a sa double réfraction individuelle, d'autant plus forte, que sa propre réfrangibilité est lus grande.

Au moyen des valeurs précédentes des indices n', n'' n''', on peut calculer *l'angle d'inclinaison des axes tiques*, car en appelant α cet angle, on a :

$$\text{Sin.}^2 \tfrac{1}{2} \alpha = \frac{n'''^2 - n''^2}{n'''^2 - n'^2}.$$

Les angles calculés par cette formule sont :

LA RAIE.	L'ANGLE d'inclinaison des axes optiques.
H.	20° 25′ 6″
G.	20° 12′ 6″
F.	20° 0′ 50″
E.	19° 53′ 0″
D.	19° 37′ 8″
C.	19° 33′ 14″
B.	19° 44′ 40″

D'où l'on voit que dans l'arragonite, *l'inclinaison des axes optiques diminue continuellement depuis la lumière violette jusqu'à la lumière rouge*. La valeur pour le rayon B paraît bien faire une exception, mais cela vient probablement de ce qu'il y a dans les indices de petites erreurs, dont l'influence devient sensible dans la valeur de $n'''^2 - n''^2$. Pour le reste, il faut observer que les angles ne peuvent pas en général être exacts à une minute près, parce que cela supposerait dans l'indice une exactitude de 0,00001 qu'on n'atteindrait vraisemblablement jamais.

M. Brewster donne pour la vraie inclinaison des axes optiques 18° 18′, calculée d'après l'inclinaison apparente

observée. Mais puisqu'il n'a pas donné la valeur de cette inclinaison apparente, ni l'indice dont il s'est servi pour calculer l'inclinaison vraie, il n'est pas possible de comparer son résultat avec celui de mes expériences.

Ayant mesuré à plusieurs reprises l'inclinaison apparente des axes, au moyen d'une plaque avec des faces parallèles taillées perpendiculairement à l'axe A, j'ai trouvé un peu plus de 32°. Pour faire une comparaison avec cette valeur, il faut calculer les *inclinaisons apparentes d'après les inclinaisons vraies* rapportées dans le tableau ci-dessus. Cela se fait facilement, puisque, à présent, on peut déterminer la vitesse de la lumière dans la direction même d'un axe optique. En mettant dans les formules rapportées au commencement de cette section, $\varepsilon'' = 0$ et $\varepsilon' = \alpha$, on obtient :

$$v'^2 = v''^2 = n'''^2 - (n'''^2 - n'^2).\ \text{Sin.}^2\ \tfrac{1}{2}\alpha.$$

ou :

$$v' = v'' = n''.$$

Le rayon qui, en sortant de la plaque, se dévie d'après la loi de Descartes, prend en dehors une direction faisant avec la normale de la plaque un angle $\frac{1}{2}i$, qui se calcule par la formule :

$$\text{Sin.}\ \tfrac{1}{2}i = n''\ \text{Sin.}\ \tfrac{1}{2}\alpha.$$

Les valeurs de i, pour les différentes couleurs, sont les suivantes :

LA RAIE.	L'INCLINAISON apparente des axes optiques.
H.	35° 10′ 54″
G.	34° 39′ 30″
F.	34° 10′ 0″
E.	33° 51′ 10″
D.	33° 17′ 46″
C.	33° 6′ 24″
B.	33° 24′ 22″

La valeur moyenne de celles-ci monte à 34°, et diffère par conséquent d'environ 2° de l'inclinaison mesurée directement. Malgré la difficulté de faire cette mesure avec précision, la différence de 2° paraît cependant trop forte. Je n'en saurais dire la cause, à moins que les deux rayons, qui dans la plaque parcourent le même axe optique, se séparant à leur sortie, le milieu des anneaux elliptiques ne tombe hors de la direction précédemment calculée d'après la loi de Descartes, laquelle direction n'est que celle de l'un des rayons.

Les expériences précédentes ayant démontré que le rapport des indices de réfraction varie dans les trois spectres avec les couleurs, le vrai rapport entre les élasticités du milieu vibrant dans les trois axes de cristallisation ne peut pas être déterminé. Si on prend l'élasticité du milieu vibrant dans l'air comme unité, l'élasticité selon l'axe A sera $= \frac{1}{n'^2}$, celle selon l'axe B $= \frac{1}{n'''^2}$, et enfin celle selon l'axe C $= \frac{1}{n''^2}$, puisque les vitesses étant $\frac{1}{n'}$, $\frac{1}{n'''}$ et $\frac{1}{n''}$ dans le système d'ondulation sont

mme les racines carrées de l'élasticité. Mais lorsque s rapports $\frac{n'^2}{n'''^2}$ et $\frac{n'^2}{n''^2}$ changent avec les couleurs, ils expriment pas exactement les rapports de l'élasticité lon les trois axes de cristallisation. Cependant, en enant l'élasticité dans l'axe A comme l'unité, et callant les rapports $\frac{n'^2}{n'''^2}$ et $\frac{n'^2}{n''^2}$ pour une des raies du miu du spectre, par exemple pour F, on aura toujours résultat approximatif. Les valeurs ainsi trouvées sont s suivantes :

L'ÉLASTICITÉ dans l'arragonite dans le sens des axes de cristallisation.		
A.	B.	C.
1	0,81975	0,82424

Le spath d'Islande et l'arragonite n'étant que de la aux carbonatée, mais cristallisés dans des systèmes férens, je rapporterai ici le rapport des élasticités du lieu vibrant dans le spath, dont l'axe de cristallisation rrespond évidemment à l'axe A de l'arragonite, dans quelle les deux axes optiques ne sont éloignés que 10° de l'axe A.

L'ÉLASTICITÉ dans le spath d'Islande.	
Selon l'axe.	Perpendiculairement à l'axe.
1	0,79874

La topaze incolore. — Les prismes de ce cristal furent taillés justement de la même manière que ceux de l'arragonite. Les prismes A furent les plus faciles à tailler, parce que la face de clivage, qu'on obtient au moyen d'un coup de marteau, est perpendiculaire à l'axe A et au plan des axes optiques. Les prismes B et C furent taillés, après des expériences préalables, analogues à celles qui sont précédemment décrites pour l'arragonite.

Les deux spectres se couvrant toujours dans la topaze, je me suis servi d'une plaque de tourmaline pour les séparer de la manière que j'ai déjà annoncée pour le cristal de roche.

Prisme A, n° 1. L'angle réfringent = 30° 15′ 29″. Température = + 19°.

Dans le spectre dont les déviations sont les plus grandes, la raie F fut réduite à la moindre déviation, et dans l'autre spectre la raie H.

LA RAIE.	DOUBLE déviation observée dans le spectre polarisé	
	Perpendiculairement à l'axe A.	Parallèlement à l'axe A.
H.	45°,030	44°,330
G.	44 ,750	44 ,040
F.	44 ,405	43 ,695
E.	44 ,225	43 ,510
D.	44 ,005	43 ,295
C.	43 ,835	43 ,125
B.	43 ,770	43 ,055

Prisme A, n° 2. L'angle réfringent = 42° 40′ 16″.

Dans ce prisme, les raies H et G seules furent si appréciables, que je pouvais mesurer leur déviation. Je ne puis expliquer quelle en était la cause. Dans un troisième prisme, qui fut taillé de la même manière, il y avait partout des faces de clivage analogues à celles dont j'ai déjà parlé à l'occasion de la topaze de Schneckenstein, et qui rendaient les observations impossibles. Cependant je ne pouvais pas voir les moindres traces de telles faces dans le prisme n° 2.

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre, dont le plan de polarisation était	
	Perpendiculaire à l'axe A.	Parallèle à l'axe A.
H.	67°,420	66°,555
G.	66 ,995	66 ,115

[redacted]

Les indices sont :

LA RAIE.	Spectre polarisé perpendiculairement à l'axe A.		DIFFERENCE
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	
H.	1,63506	1,63490	+ 0,0001
G.	1,63123	1,63140	— 0,0001
F.	1,62652		
E.	1,62408		
D.	1,62109		
C.	1,61880		
B.	1,61791		

et

LA RAIE.	Spectre polarisé parallèlement à l'axe A.		DIFFERENCE
	Prisme n° 1.	Prisme n° 2.	
H.	1,62551	1,62758	0,00207
G.	1,62156	1,62374	0,00218

Prisme B. L'angle réfringent = 49° 3′ 8″. Tempé
ture = + 19°.

Dans les deux spectres, la raie H était la moins dévi

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre polarisé	
	Perpendiculairement à l'axe B.	Parallèlement à l'axe B.
H.	79°,580	80°,160
G.	79 ,030	79 ,610
F.	78 ,385	78 ,965
E.	78 ,030	78 ,615
D.	77 ,620	78 ,210
C.	77 ,295	77 ,880
B.	77 ,165	77 ,755

Prisme C. L'angle réfringent = 38° 38′ 54″. Température = + 16°.

Dans les deux spectres, la raie H fut faite la moins déviée.

LA RAIE.	Double déviation observée dans le spectre polarisé	
	Perpendiculairement à l'axe C.	Parallèlement à l'axe C.
H.	58°,935	58°,760
G.	58 ,555	58 ,380
F.	58 ,105	57 ,920
E.	57 ,860	57 ,680
D.	57 ,570	57 ,390
C.	57 ,340	57 ,155
B.	57 ,245	57 ,060

En calculant d'après ces observations les indices de réfraction pour les rayons des spectres polarisés dans un sens perpendiculaire, respectivement aux axes A, B et C, on aura le tableau suivant :

LA RAIE.	LES INDICES de réfraction pour le spectre polarisé perpendiculairement à		
	L'axe A.	L'axe B.	L'axe C.
H.	1,63506	1,62539	1,62745
G.	1,63123	1,62154	1,62365
F.	1,62652	1,61701	1,61914
E.	1,62408	1,61452	1,61668
D.	1,62109	1,61161	1,61375
C.	1,61880	1,60935	1,61144
B.	1,61791	1,60840	1,61049

Si on désigne ici, comme pour l'arragonite, les indices dans les spectres A, C et B par n', n'' et n''', on trouvera :

LA RAIE.	LE RAPPORT $\frac{n'}{n''}$.	LE RAPPORT $\frac{n'}{n'''}$.
H.	1,00466	1,00595
G.	1,00467	1,00597
F.	1,00456	1,00588
E.	1,00458	1,00592
D.	1,00455	1,00588
C.	1,00459	1,00587
B.	1,00461	1,00591

Ces rapports diffèrent si peu entre eux, qu'on serait ›rté à regarder les différences comme n'étant que des ›reurs d'observation. Cependant ils paraissent augmen- ›r un peu depuis le violet jusqu'au rouge, et, par consé- uent, ne pas contredire le résultat obtenu pour le spath 'Islande, le cristal de roche et l'arragonite.

Les inclinaisons des axes optiques, calculées par la ›rmule :

$$\text{Sin.}^2 \tfrac{1}{2} \alpha = \frac{n''^2 - n'''^2}{n'^2 - n'''^2}.$$

evicnnent les suivantes :

LA RAIE.	INCLINAISON des axes optiques.
H.	54° 54′ 0″
G.	55° 34′ 24″
F.	56° 37′ 24″
E.	56° 40′ 30″
D.	56° 37′ 30″
C.	56° 3′ 0″
B.	55° 51′ 58″

Abstraction faite des irrégularités dans ces valeurs vers l'extrémité rouge du spectre, il paraît que *l'inclinaison des axes optiques va en diminuant avec la réfrangibilité des rayons*, tandis que pour l'arragonite c'était le contraire.

Quant à la valeur de l'inclinaison, M. Brewster l'a trouvée = 65°, et M. Biot = 64° 14′. Cette différence de plus de 8° paraît indiquer des erreurs dans la détermination des indices, si d'ailleurs l'inclinaison dans divers échantillons de la topaze incolore, n'est pas différente, comme M. Brewster l'a reconnu pour les diverses espèces de topaze du Brésil. Il est à observer que tous les prismes avec lesquels j'ai fait les observations précédentes, provenaient de la même topaze. N'ayant ensuite que des plaques minces, je ne pouvais, à cause de la grande étendue des anneaux elliptiques, mesurer l'inclinaison des axes avec précision.

En prenant pour la topaze, comme pour l'arragonite,

l'élasticité dans l'axe A comme unité, on trouve les valeurs suivantes de l'élasticité selon les autres axes.

L'Élasticité dans la topaze selon les axes de cristallisation.

A.	B.	C.
1	1,01186	1,00922

Dans son *Mémoire sur la double Réfraction* (*Mémoires de l'Institut*, t. VII), Fresnel a donné, d'après des expériences de diffraction faites avec la topaze incolore, le rapport entre la moindre et la plus grande vitesse. Il l'avait trouvé = 0,9938. D'après mes expériences, on trouve comme résultat moyen $\frac{n'''}{n'} = \frac{1}{1,00591} = 0,99412$, qui excède celui-là de 0,0003. En partant du rapport 0,9938, et supposant l'inclinaison des axes optiques = 65°, on trouve le rapport $\frac{n''}{n'}$ par l'équation :

$$\frac{n''^2}{n'^2} = \frac{n'''^2}{n'^2} + \left(1 - \frac{n'''^2}{n'^2}\right) \text{Sin.}^2 \tfrac{1}{2} \alpha.$$

On obtient ainsi 0,99560. Mes expériences donnent $\frac{n''}{n'} = 0,99542$, qui est en défaut de 0,0018. Ces différences proviennent cependant évidemment, d'une part, de la difficulté de déterminer, au moyen des expériences de réfraction faites avec des prismes différemment taillés,

ces rapports avec une précision comparable à celle qu'on obtient au moyen des expériences de diffraction, et de l'autre part, d'une inexactitude vraisemblable dans la valeur de l'inclinaison des axes optiques, trouvée par l'observation des anneaux colorés.

Expériences *sur la Circulation des liquides dans les tubes de verre verticaux;*

Par M. Dutrochet,

Membre de l'Institut.

(Lues à l'Académie des Sciences, le 23 novembre 1829.)

Lorsque l'attention des physiologistes se porta, il y a quelques années, sur le phénomène de circulation, découvert il y a environ 50 ans par Corti dans les *Chara*, un physicien ingénieux, M. Le Baillif, imagina de donner une idée de cette circulation au moyen d'une expérience de physique, dont l'idée première paraît appartenir au comte de Rumford.

Un liquide contenu dans un vase dont deux côtés opposés sont inégalement échauffés, prend dans ce vase un mouvement circulatoire; il monte du côté qui est le plus échauffé, et il descend du côté qui l'est le moins. C'est ce qui a lieu, par exemple, dans l'eau contenue dans un vase placé latéralement auprès du feu. Si l'on a un tube de verre rempli d'eau et placé verticalement, et

qu'on approche un corps chaud de l'un de ses côtés, l'eau prendra dans ce tube un mouvement circulatoire. Rendue plus légère par la chaleur, elle montera du côté du corps chaud, et elle descendra du côté opposé. Ce mouvement sera rendu sensible par les corps légers que l'eau tiendra en suspension. Or il est d'expérience qu'un tube vertical rempli d'eau qui tient en suspension des corps légers, manifeste un mouvement de circulation lorsqu'il est placé dans un appartement dont l'air paraît cependant également échauffé dans toutes les parties. C'est cette circulation que M. Le Baillif présentait plutôt comme une image que comme une explication de la circulation qui existe dans les *Chara*. Il se servait pour cela d'un tube de verre contenant de l'alcool dans lequel étaient suspendues des molécules impalpables de liége râpé. Il paraît que la cause de la circulation dont il est ici question, était considérée comme problématique, et que rien ne prouvait qu'elle pût être rapportée à l'action de la chaleur, puisque M. Raspail, vers le même temps, présenta quelques-uns de ces tubes à l'Académie des Sciences et à la Société philomatique, comme des objets curieux, et sans déterminer la cause des phénomènes qu'ils présentaient. Il publia ses observations à cet égard dans les *Annales des Sciences d'observation* (juin 1828), et il se servit de ce phénomène inexpliqué pour rendre raison de la circulation des *Chara*. Curieux de savoir à quelle cause était due la circulation observée dans le liquide que contenaient des tubes de verre établis dans un appartement dont la température paraît être partout la même, je m'appliquai à l'étude de ce phénomène. Je cherchai d'abord quels étaient les corps légers qui pou-

vaient rester long-temps suspendus dans l'eau sans se précipiter. Les molécules ligneuses impalpables ne restent suspendues dans l'eau qu'autant qu'elle est en mouvement ; dès qu'elle est dans un parfait repos, elles se précipitent ; il en est de même des molécules terreuses, etc. Il me fallait avoir des molécules opaques qui, par leur légèreté spécifique, pussent rester suspendues dans l'eau, lorsqu'elle est sans mouvement, sans tendre ni à se précipiter ni à surnager. J'ai trouvé ce que je cherchais à cet égard en employant le lait. Une seule goutte de ce liquide ajoutée à six et même à dix onces d'eau que l'on agite, suffit, par ses globules dispersés, pour rendre apercevable à la loupe tout mouvement de cette eau mise dans un tube de verre. Ces globules restent suspendus dans l'eau sans tendre à se précipiter pendant plusieurs jours, en sorte qu'il est facile de faire des observations suivies avec cette eau chargée de corps légers en suspension, et que l'on peut considérer comme de l'eau pure. Ayant rempli avec cette eau un tube de verre de six pouces de longueur et de six lignes de diamètre, je le plaçai verticalement non loin d'une fenêtre fermée et éclairée seulement par la lumière diffuse. Je vis l'eau qu'il contenait circuler en montant d'un côté et en descendant du côté opposé. Je ne tardai pas à m'apercevoir que la circulation changeait de direction, suivant les variations de la température extérieure. Lorsque la température de l'appartement était supérieure à celle du dehors, le courant ascendant était dans le tube du côté du fond de l'appartement, et le courant descendant du côté de la fenêtre ; l'inverse avait lieu lorsque la température de l'appartement était inférieure à celle du

dehors. Ainsi il me fut démontré que la circulation dont il s'agit était produite par le faible courant de chaleur qui existait dans l'air de l'appartement, et qui était dirigé, au travers de la fenêtre fermée, du dedans au dehors, ou du dehors au dedans. Les tubes remplis d'eau dont on voit la circulation à l'aide des corps légers que cette eau tient en suspension, sont donc des instrumens propres à faire découvrir la direction des faibles courans de chaleur qui existent dans l'air ambiant. Pour me servir d'une expression qui évite une circonlocution, je désignerai ces tubes sous le nom de thermoroscopes (1), mot qui signifie que ces tubes sont des instrumens indicateurs du sens dans lequel s'opère l'écoulement de la chaleur.

Le mouvement circulatoire qui a lieu dans le liquide du thermoroscope n'est point égal dans tous les points du tube ; il est plus rapide dans le fond que dans la partie supérieure. Le courant descendant présente un mouvement accéléré, en sorte que ce mouvement de descente, assez lent dans la partie supérieure, acquiert graduellement plus de rapidité à mesure qu'on l'observe dans une partie plus inférieure. Le courant ascendant offre au contraire un décroissement graduel de vitesse du bas en haut, en sorte que ce mouvement d'ascension, rapide dans la partie inférieure, devient plus lent dans la partie supérieure. Ainsi, en observant le mouvement de descente et le mouvement d'ascension à la même

---

(1) Mot dérivé de θερμὸς, *chaleur;* de ῥόος, *écoulement;* et de σκοπέω, *je découvre.*

hauteur, on les voit constamment égaux; mais en les observant à des hauteurs différentes, on voit le mouvement de descente graduellement accéléré, et le mouvement d'ascension graduellement retardé.

La chaleur, dont l'inégalité légère aux deux côtés opposés du thermoroscope produit la circulation du liquide, agit d'une manière très-marquée par le degré général de son élévation sur cette circulation. Ainsi j'ai observé que lorsque la température générale est au-dessous de + 10 degrés R., il n'y a plus de circulation dans un tube rempli d'eau pure. C'est en vain qu'il existe alors un puissant courant de transmission de température, il n'agit en aucune manière sur le liquide du thermoroscope pour provoquer sa circulation. Ainsi j'ai vu que cette dernière n'existait point dans des thermoroscopes situés près d'une fenêtre dans un appartement dont la température était à + 5 degrés, lorsque la température du dehors était à + 10 degrés. Il y avait alors 5 degrés de différence entre la température de l'appartement et la température du dehors; le courant de transmission de la température du dedans au dehors devait être bien intense, et cependant il était sans action sur le liquide contenu dans le thermoroscope. Lorsque la température générale est supérieure à + 15 degrés, il suffit d'un quart de degré de différence entre la température de l'appartement et celle du dehors pour que le courant de chaleur qui résulte de cette inégalité provoque une circulation dans les thermoroscopes. Ainsi l'absence de la circulation lorsque la température est au dessous de + 10 degrés, tient évidemment à ce que les molécules du liquide étant fort rapprochées par la perte

d'une partie du calorique qui les écartait les unes des autres, elles sont alors soumises à une attraction réciproque plus forte, ce qui leur donne une *force d'inertie* à l'aide de laquelle elles résistent davantage au mouvement que le courant de la chaleur tend à leur imprimer. En effet, si l'on détruit momentanément cette *force d'inertie* au moyen d'une légère agitation du liquide, la circulation s'établit dans le sens du courant de la chaleur, et dure pendant quelque temps, ce qui prouve que le courant de la chaleur exerce alors son action sur les molécules du liquide pour les déterminer à se mouvoir. L'ébranlement des molécules du liquide est donc une condition préalable nécessaire pour que ces molécules soient mises en mouvement par le courant de la chaleur, lorsque ce courant est trop faible pour opérer à lui seul ce mouvement. Un thermoroscope dont le liquide est à la température de + 5 degrés R., non-seulement ne présente plus de circulation sous l'influence des courans de la chaleur qui existent dans l'atmosphère, mais les rayons mêmes du soleil le frappent vainement pendant quelques minutes; ils n'y produisent point de circulation, ce n'est que lorsque leur action prolongée a suffisamment augmenté la température du liquide que celui-ci circule. Ce même liquide, cependant, lorsqu'il possède une température supérieure à + 15 degrés, présente une circulation dont la rapidité devient très-considérable à l'instant même qu'il est frappé par les rayons solaires.

Ces faits prouvent que la mobilité moléculaire de l'eau est beaucoup plus grande quand elle est échauffée, que lorsqu'elle est refroidie. Ce qui avait déjà été prouvé

d'une autre manière par les expériences de M. Girard sur l'écoulement des liquides par les tubes capillaires. Ces faits prouvent en même temps, ce me semble, que le mouvement de la chaleur dans les corps est d'autant plus facile que ces corps possèdent une température plus élevée.

L'eau qui tient en solution des substances acides, alcalines ou salines, offre plus de mobilité moléculaire que l'eau pure, car les circonstances extérieures étant les mêmes, elle circule beaucoup plus vite. C'est ce dont je me suis assuré en mettant en expérience les uns à côté des autres des tubes semblables qui contenaient les uns de l'eau pure, les autres, de l'eau avec addition d'une petite quantité d'acide, d'alcali, ou d'un sel quelconque. Lorsque la température générale n'avait point assez d'intensité pour déterminer la circulation de l'eau pure, l'eau acide alcaline ou saline circulait très-bien. L'eau pure cesse de circuler lorsque la température générale est à + 10 degrés R. L'eau acide alcaline ou saline circule à des degrés inférieurs et variables de température générale. J'ai vu l'eau acidulée circuler très-bien, la température générale étant à + 5 degrés, tandis que l'eau pure d'un thermoroscope contigu était complètement immobile. Ainsi il est certain que l'eau à laquelle on ajoute un acide, un alcali ou un sel, éprouve, par cette addition, une augmentation de mobilité moléculaire qui rend les molécules susceptibles d'obéir à des causes de mouvement qui, dans les mêmes circonstances, n'agissent point pour mouvoir les molécules de l'eau pure.

Lorsqu'une substance quelconque se dissout dans l'eau

sans aucune agitation mécanique de ce liquide, et que dans l'acte de cette solution les molécules de la substance dissoute se joignent aux molécules de l'eau en vertu de leur seule attraction réciproque, le liquide qui résulte de cette association est entièrement privé de la faculté de circuler sous l'influence des courans de la chaleur tels qu'ils existent ordinairement dans l'air atmosphérique, et avec l'aide de la lumière diffuse. Voici les expériences qui m'ont dévoilé ce fait curieux. Un tube vertical étant rempli d'eau pure, qui circule si l'on ajoute à cette eau une goutte d'acide, de solution alcaline ou de solution saline, cette goutte, plus dense que l'eau, se précipite au travers de la masse du liquide. La précipitation de cette goutte et sa solution dans l'eau produisent dans celle-ci une agitation irrégulière et fort rapide; peu de temps après, cette agitation se calme et une immobilité complète s'établit dans le liquide que contient le tube. Il n'y a plus de circulation.

Il est évident que dans cette circonstance, le liquide a acquis une *fixité moléculaire* inaccoutumée; ses molécules moins mobiles n'obéissent plus à l'action du courant de la chaleur; elles demeurent fixes dans la place qu'elles occupent. Ce fait paraît en contradiction avec ceux qui nous ont appris plus haut que les substances acides, alcalines ou salines dissoutes dans l'eau, augmentent sa mobilité moléculaire. Mais cette contradiction disparaît devant l'expérience suivante : J'agite en le secouant le liquide contenu dans le tube; dès ce moment, ce liquide acquiert et conserve la propriété de circuler plus facilement que l'eau pure. Ce qui prouve que sa mobilité moléculaire est plus considérable. Ainsi le

même liquide composé d'eau et d'une substance dissoute est susceptible de présenter deux états de mobilité moléculaire très-différens, et en rapport l'un avec la *solution tranquille*, et l'autre avec la *solution agitée*. Ce fait prouve incontestablement que dans ces deux circonstances, les molécules du liquide ont une position différente et des rapports qui ne sont point les mêmes. Lors de la *solution tranquille*, les molécules du liquide sont difficilement mobiles, ce qui prouve qu'elles s'attirent réciproquement alors avec beaucoup de force; lors de la *solution agitée*, la mobilité des molécules du liquide est très-grande, ce qui prouve que leur attraction réciproque est fort diminuée. Dans ce dernier cas, les rapports réciproques des molécules sont donc moins favorables à l'attraction réciproque de ces molécules qu'ils ne le sont dans le premier cas. Ceci doit porter à penser que l'agitation des molécules du liquide est régulière lors de la *solution tranquille*, et qu'elle est irrégulière ou confuse lors de la *solution agitée*. On sait qu'il y a dans les corps solides deux modes différens d'agrégation moléculaire, l'agrégation régulière ou cristalline, et l'agrégation confuse. Dans l'agrégation cristalline, les molécules disposées suivant le mode d'attraction de leurs facettes sont généralement plus fortement unies les unes aux autres que ne le sont les mêmes molécules agrégées confusément. Or, il paraît certain que les mêmes phénomènes existent dans les liquides. Leurs molécules ont deux modes d'agrégation : l'un est l'agrégation probablement régulière dans laquelle les molécules ont la plus grande force d'attraction réciproque qu'elles puissent posséder avec l'état de liquidité; l'autre est l'agrégation

probablement confuse dans laquelle les molécules n'ont que peu d'attraction réciproque. Dans le premier cas, les molécules sont assez peu mobiles; elles le sont beaucoup dans le second. Je suis très-porté à considérer l'état de *fixité moléculaire* de l'eau comme l'analogue de l'état de *coagulation* des liquides organiques, état qui résulte de même d'un mode d'agrégation moléculaire différent de celui qui produit la parfaite liquidité.

Lorsque la fixité moléculaire de l'eau a été détruite par l'agitation, elle reparaît en donnant à l'eau une nouvelle dose de la même substance à dissoudre, et on la fait cesser par une nouvelle agitation. Lorsque la dose de la substance soluble ajoutée à l'eau est excessivement petite, elle ne produit point la fixité moléculaire de ce liquide; ainsi, en faisant usage d'un tube de six lignes de diamètre intérieur, une seule goutte d'acide nitrique ajoutée à une once d'eau contenue dans un de ces tubes produira la fixité moléculaire de cette eau. Une goutte du même acide ajoutée à six onces d'eau contenue dans un de ces tubes suffisamment long, ne produira point la fixité moléculaire de l'eau.

La pression exercée par la pesanteur d'une colonne de liquide sur les molécules de ce même liquide qui occupent la partie inférieure est un obstacle à leur mobilité. Celles de ces molécules qui sont à la partie supérieure étant les moins pressées, obéiront par cela même avec plus de facilité aux causes qui tendront à les mouvoir. Ainsi, j'ai expérimenté qu'un tube vertical long de trois pieds étant rempli d'eau, la circulation ne pénétrait qu'à environ deux pieds de profondeur, encore avant d'arriver jusque-là éprouvait-elle une diminution

graduelle de vitesse jusqu'à ce que son mouvement cessât tout-à-fait de pénétrer plus avant.

J'avais remarqué plusieurs fois que le matin la circulation du thermoroscope était beaucoup plus lente que lorsque la lumière était devenue plus intense, et cela quoique la température n'eût pas varié. Cela me fit soupçonner que la lumière avait une influence sur ce mouvement circulatoire. Pour m'en assurer, j'établis auprès d'une fenêtre éclairée par la seule lumière diffuse, deux thermoroscopes dont la circulation s'établit sur le champ. Alors je couvris un de ces tubes avec un récipient de carton, et l'autre avec un récipient de verre. Au bout de 20 minutes, je trouvai la circulation complètement suspendue dans le tube couvert avec le récipient opaque; elle se rétablit moins d'une minute après le retour de la lumière. Quant au tube qui avait été couvert avec le récipient de verre, il ne cessa point de présenter la circulation, seulement ce mouvement se trouva un peu diminué de vitesse. Ces expériences qui semblaient établir bien décidément l'influence de la lumière sur la circulation du liquide contenu dans le thermoroscope, n'étaient cependant point au-dessus de toute objection. Le carton est moins facilement perméable à la chaleur que le verre; il serait donc possible que le courant de la chaleur alors existant dans l'appartement eût continué à s'effectuer au travers des parois du récipient de verre, et eût été arrêté par les parois du récipient de carton, en sorte que ce serait encore ici l'absence du courant de la chaleur, et non l'absence de la lumière, qui aurait amené la suspension de la circulation. Cette manière de voir semble même étayée par

le fait de la diminution de vitesse de la circulation dans le tube que recouvrait le récipient de verre. Ce récipient, en effet, opposait aussi un obstacle quelconque à la transmission du courant de la chaleur ; la diminution de ce courant dans l'intérieur du récipient avait diminué la vitesse de la circulation ; si l'obstacle eût été plus grand, la circulation eût été suspendue tout-à-fait. Ainsi, en supposant que l'absence de la lumière eût véritablement une influence sur la suspension de ce phénomène circulatoire, il fallait admettre que cette suspension était en même temps l'effet de la diminution du courant de la chaleur auquel le thermoroscope était soumis. Afin d'apprécier ce qui pouvait être dû à la lumière dans cette circonstance, il était nécessaire d'étudier son influence dans des circonstances où le courant de la chaleur ne variait pas du tout. Un thermoroscope étant donc placé près d'une fenêtre fermée et éclairée par la seule lumière diffuse, j'observai la circulation jusqu'au soir. Le lendemain, dès la naissance du jour, je retournai à l'observation du thermoroscope, et je trouvai la circulation complètement suspendue. Le ciel était alors couvert de nuages, ce qui contribuait à diminuer l'intensité de la lumière naissante. Je notai le degré de la température dans l'intérieur de l'appartement et le degré inférieur de la température au dehors. Trois quarts d'heure après, la lumière ayant augmenté d'intensité, la circulation commença à s'établir d'une manière lente. Cependant la température intérieure et la température extérieure n'avaient point varié, par conséquent le courant de la chaleur qui se portait du dedans de l'appartement au dehors était toujours le même. Quelques heures après

la circulation était devenue très-rapide, ce qui coïncidait avec l'augmentation considérable de l'intensité de la lumière. Cependant la température extérieure avait augmenté, tandis que la température intérieure était demeurée la même; par conséquent le courant de la chaleur toujours dirigé du dedans au dehors, avait perdu une partie de son intensité, ce qui devait être une cause de diminution de rapidité de la circulation. Or cette rapidité de la circulation était au contraire augmentée; donc cette augmentation était due à l'intensité augmentée de la lumière. Pendant la nuit, le courant de la chaleur dirigé du dedans au dehors existait; il agissait sans obstacle sur le thermoroscope, et cependant la circulation n'existait pas. Je m'en assurais en éclairant instantanément le thermoroscope avec la lumière d'une bougie; donc la suspension de cette circulation était due à l'absence de la lumière. Peut-être pourrait-on penser que dans cette circonstance, la lumière, même lorsqu'elle est diffuse, agit en échauffant le côté du tube qu'elle frappe, et facilite ainsi la circulation du liquide qu'il contient. Cette objection tombe d'elle-même devant l'observation qui fait voir que le matin, lorsque la circulation recommence après le repos de la nuit, le courant ascendant est toujours situé du côté opposé à celui qui est frappé par la lumière, et cela parce que l'air de l'appartement est toujours plus échauffé que l'air extérieur.

L'absence de la lumière diffuse ne produit la suspension de la circulation du thermoroscope que lorsque cet instrument est rempli d'eau pure. Cette suspension n'a point lieu lorsque l'eau contient un acide, un alcali ou un sel. Cette suspension n'a point lieu non plus lorsque

la température excède + 15 degrés R. Cela provient de ce que l'eau qui contient un acide, un alcali ou un sel en solution, possède une mobilité moléculaire supérieure à celle de l'eau pure et suffisante pour que sa circulation existe sans avoir besoin de l'influence de la lumière, et malgré que la température soit inférieure à + 10 degrés. Lorsque la température générale est supérieure à + 15 degrés R., l'eau pure acquiert également une mobilité moléculaire suffisante pour circuler sans avoir besoin de l'influence de la lumière diffuse. Ainsi au-dessous de + 10 degrés R., l'eau pure ne circule point dans le thermoroscope par l'effet des faibles courans de chaleur tels qu'ils existent ordinairement dans l'air d'un appartement. De + 10 degrés à + 15 degrés, l'eau pure circule le jour et cesse de circuler la nuit. Il paraît que l'action de la lumière diffuse donne à l'eau une augmentation de mobilité moléculaire qu'elle perd dans l'absence de cet agent. Enfin au-dessus de + 15 degrés, l'eau, en vertu de l'élévation de la température, possède assez de mobilité moléculaire pour circuler continuellement dans le thermoroscope soumis aux plus faibles courans de chaleur.

LETTRE *adressée à MM. les Rédacteurs des* Annales de Physique et de Chimie, *sur une Illusion d'optique.*

MESSIEURS,

On s'occupe maintenant en France et en Angleterre d'un phénomène dont l'observation a été communiquée

récemment par M. Faraday, et qui consiste dans les apparences singulières que présentent deux roues tournant l'une derrière l'autre avec une grande vitesse. Il y a plusieurs années que j'ai observé ces apparences et que leur examen m'a conduit à des résultats qui ont été publiés dans un mémoire particulier et dans un journal scientifique belge. Ce qui se fait chez nous ne se répand guère à l'extérieur, et M. Faraday n'a sans doute eu aucune connaissance de mon travail : des hommes d'un mérite tel que le sien sont à cet égard au-dessus de tout soupçon; mais c'est précisément parce qu'un homme tel que M. Faraday n'a pas jugé le phénomène indigne de son attention, que j'attache quelque prix à l'honneur de l'avoir observé avant lui. J'espère donc, Messieurs, que vous voudrez bien accorder dans vos Annales une place à cette réclamation; quelques mots suffiront pour établir mes droits à la priorité.

Dans une lettre insérée au 4me volume de la *Correspondance mathématique et physique* publiée à Bruxelles par M. Quetelet, année 1828, page 393, je m'exprime ainsi :

« En travaillant à mes premières expériences relatives « aux sensations, j'avais observé qu'en faisant tourner « rapidement une roue dentée dont les dents étaient « perpendiculaires à son plan, et en plaçant l'œil à « quelque distance dans le prolongement de ce plan, « on apercevait l'image d'une série de dents parfaite- « ment immobiles ; que, de même, deux roues concen- « triques tournant, l'une derrière l'autre, avec des « vitesses considérables et en sens contraire, produi- « saient dans l'œil la sensation d'une roue fixe. J'avais

« remarqué, de plus, que, lorsque les deux roues « n'étaient pas concentriques, l'image fixe se composait « de lignes courbes, etc. »

Les mêmes phrases sont reproduites dans mon Mémoire imprimé à Liége, en mai 1829, et qui a pour titre : *Dissertation sur quelques propriétés des impressions produites par la lumière sur l'organe de la vue.* Le Bulletin de M. de Férussac a rendu compte de cette dissertation dans son numéro d'août de la même année.

Ainsi, dès 1828, l'observation des roues à spectres avait été rendue publique dans le Journal de M. Quetelet, tandis qu'il n'y a pas un an que M. Faraday a publié ses expériences dans le Journal de l'Institution royale de Londres.

Au reste, une observation qui a beaucoup d'analogie avec celles dont il est ici question, avait déjà été faite auparavant par M. Roget, qui l'a consignée dans les Transactions philosophiques, année 1825. Il a remarqué que lorsqu'une roue de voiture roule avec rapidité derrière une série d'ouvertures verticales, telles que celles d'une palissade, on ne distingue plus les rayons en mouvement, mais on voit à leur place des courbes immobiles sur la surface de la roue. M. Roget donne l'explication du phénomène, dans l'hypothèse où la palissade est sombre et la roue fortement éclairée. Ce cas n'est pas tout-à-fait celui de nos roues, qui sont supposées toutes deux éclairées, et aussi l'explication relative à ce dernier est un peu différente. Permettez-moi, Messieurs, de résumer ici en peu de mots les résultats auxquels m'ont conduit mes expériences sur les roues, et la lecture du Mémoire de M. Roget. C'est

surtout la propriété de ces résultats, auxquels d'autres personnes pourraient arriver par la suite, que je tiens à conserver seul, et je serai à cet égard à l'abri de toute inquiétude si vous voulez bien, malgré leur insertion antérieure dans un journal belge (1), leur accorder une place dans vos Annales.

Le résultat principal peut s'énoncer de la manière suivante :

Si l'on suppose deux lignes brillantes (deux lignes blanches, si l'on veut), droites ou courbes, tournant, avec une grande vitesse, dans des plans parallèles, et si les vitesses des deux lignes sont entre elles dans un rapport simple, l'œil placé devant le système distinguera, sur l'espèce de gaze que semble produire le mouvement des deux lignes, l'image immobile d'une troisième ligne plus sombre que le fond sur lequel elle se dessine. Cette image est le lieu des points d'intersection apparens des deux lignes en mouvement.

Pour produire ces images d'une manière commode, je me sers d'un petit instrument composé essentiellement de deux petites poulies de cuivre mises en mouvement au moyen de cordons sans fin qui s'enroulent sur une grande poulie de bois à double gorge. L'une des lignes mobiles, celle de derrière, est peinte en blanc sur un cercle de papier noir; l'autre, celle de devant, est découpée en carton blanc; le cercle et la ligne de carton s'ajustent sur les deux poulies au moyen de petits écrous.

---

(1) *Correspondance math. et phys. de M. Quetelet*, année 1828, page 394, et année 1830, page 121.

Il est inutile d'observer que ces petites poulies sont placées de manière que les lignes qu'elles supportent se meuvent l'une derrière l'autre dans des plans parallèles. Enfin, les supports des petites poulies peuvent glisser dans deux rainures parallèles, de manière qu'on puisse augmenter ou diminuer à son gré la distance apparente des centres de mouvement. On conçoit qu'au moyen de poulies de rechange, et de diamètres différens, on peut obtenir tous les rapports de vitesses; on voit encore qu'en croisant l'un des cordons, on change le sens de l'un des mouvemens. Ainsi, au moyen de cet appareil, on peut faire varier tous les élémens qui déterminent la nature du spectre, savoir :

1°. La nature des lignes mobiles,
2°. Leurs positions initiales,
3°. Le rapport des vitesses,
4°. Leur direction relative,
5°. La distance apparente des centres de mouvement.

Ainsi, par exemple, lorsque les deux lignes sont des droites passant par leurs centres de rotation, que les vitesses sont égales et en sens contraire, et que les centres de mouvement ne sont pas superposés, l'on distingue avec surprise, sur l'espèce de surface vaporeuse et blanchâtre dont les droites, en tournant, produisent l'apparence, une ligne immobile d'une couleur grise, foncée, et offrant l'image parfaite d'une hyperbole passant par les deux centres de rotation. Pour un cas particulier des positions initiales, cette hyperbole se réduit à deux lignes droites.

On voit qu'en faisant varier les cinq élémens dont j'ai parlé, on peut ainsi présenter à l'œil les courbes les plus diverses et les plus compliquées ; leur équation est dans tous les cas facile à trouver (1).

Voici maintenant l'explication toute simple du phénomène : pour tous les points d'intersection apparens, il est évident que l'œil ne peut recevoir de lumière que de la ligne de devant ; car en chacun de ces points elle intercepte le passage de la lumière qui vient du point correspondant de l'autre ligne. Pour tous les points environnans, au contraire, l'œil reçoit successivement de la lumière de l'une et de l'autre ligne mobile. La suite des points qui forment la courbe d'intersection envoie donc à l'œil la moitié de la lumière qui lui est envoyée de tous les points étrangers à cette courbe ; elle doit donc se dessiner par une teinte plus sombre que le fond. Quant à la continuité de la courbe et à l'apparence de surface blanchâtre sur laquelle elle semble tracée, ce sont des résultats évidens de la durée de la sensation de la vue. Il n'est pas plus difficile de rendre raison de l'immobilité du spectre : il est clair que, les vitesses étant supposées entre elles dans un rapport simple, les lignes mobiles reprendront leurs positions initiales à des intervalles de temps très-courts, de sorte qu'il se

---

(1) La théorie mathématique de ces courbes a été traitée par M. Le François dans la *Correspondance math. et phys. de M. Quetelet*, t. 5, p. 120 et 379 ; ainsi que dans un Mémoire particulier imprimé à Gand en 1830, et qui a pour titre : *Dissertatio inauguralis de quibusdam curvis geometricis*, etc.

produira une succession rapide d'images égales et dont les impressions se superposeront exactement sur la rétine, de sorte qu'elles sembleront n'en faire qu'une seule parfaitement immobile.

Maintenant, si l'on suppose que le rapport des vitesses soit altéré d'une petite quantité, les lignes mobiles, après les intervalles de temps qui les ramenaient à leurs positions initiales, ne reprendront plus exactement ces mêmes positions ; de sorte que pendant chacun de ces intervalles il se produira une courbe différente ; mais si l'on n'a fait varier le rapport des vitesses que d'une très-petite quantité, la différence entre deux spectres successifs deviendra inappréciable, et l'on croira voir l'image changer peu à peu de figure pour passer par toutes les formes qui peuvent résulter de la variation des positions initiales.

J'observerai en passant que mon instrument permet de réaliser cette supposition : en effet, en avançant ou reculant un peu l'un des supports, on augmente ou diminue la tension du cordon correspondant, ce qui produit une petite variation dans son épaisseur, et par suite dans la vitesse de la poulie. De cette manière, le phénomène dont j'ai parlé se montre on ne peut mieux, et ce n'est pas une des particularités les moins curieuses de ces expériences que de nous faire assister à ces passages graduels entre des courbes qui n'offrent souvent aucune ressemblance, passages que l'on peut du reste ralentir à son gré. C'est ainsi, par exemple, que l'on voit, dans ce cas, l'hyperbole dont j'ai parlé plus haut se transformer petit à petit en deux lignes droites.

Lorsque les centres de mouvement sont superposés,

et que le rapport des vitesses est d'ailleurs tant soit peu altéré, comme nous venons de le dire, le spectre ne change pas de forme, mais il tourne lentement autour du centre commun.

On sent que les explications que je viens de donner s'étendent aux apparences présentées par deux roues, en tenant compte des modifications apportées aux phénomènes par la largeur et la multiplicité des rayons.

L'explication de la cause qui produit les spectres conduit à cette conséquence immédiate qu'ils se montreraient également si la ligne de devant était noire au lieu d'être brillante; car alors cette ligne n'émettant aucune lumière, et l'œil n'en recevant de la ligne de derrière que dans les points où elle passe sans être croisée par celle de devant, la suite des points d'intersection devrait paraître complètement noire sur un fond blanchâtre, et c'est en effet ce qui a lieu.

On peut encore, en profitant de l'observation de M. Roget, employer pour ligne de devant une fente percée dans un cercle de papier noir. Dans ce cas, l'effet sera inverse, le spectre paraîtra blanchâtre sur un fond noir et le phénomène recevra l'explication que donne M. Roget pour le cas d'une roue éclairée roulant derrière une palissade sombre; c'est-à-dire que l'œil ne reçoit de lumière que des points d'intersection, puisque pour tous les autres, la ligne de derrière est cachée par le cercle dans lequel la fente est percée, et qu'en outre l'impression produite par chacun de ces points d'intersection successifs subsistant pendant quelque temps au fond de l'œil, nous devons avoir la sensation d'une ligne continue.

Allons plus loin : il est évident que les cinq élémens dont j'ai parlé plus haut étant donnés, il sera toujours possible de construire géométriquement la ligne des points d'intersection, c'est-à-dire la figure de l'image produite ; mais on peut renverser le problème, se donner l'image que l'on veut obtenir, ainsi que l'une des lignes mobiles, et chercher l'autre ; il est aisé de trouver pour cela des constructions géométriques. Or, dans ce cas, on peut se donner pour image immobile une figure quelconque, une tête, un homme, un mot, etc. Alors la construction géométrique donnera naissance à une figure difforme qui, tournant dans certaines conditions avec la ligne mobile donnée, reproduira l'image régulière qu'on voulait obtenir. C'est un nouveau genre d'anamorphoses, et l'on peut en faire une jolie expérience de physique amusante. En employant pour ligne mobile donnée une fente percée dans un cercle noir, il n'est pas nécessaire que la figure difforme se réduise à un simple contour, à une ligne ; elle peut être entièrement coloriée, pourvu qu'elle se détache sur un fond noir. Le mieux est de la dessiner sur un papier suffisamment transparent et de placer l'appareil devant une fenêtre ou la flamme d'une bougie ; alors, si le fond sur lequel la figure difforme se détache est bien noir et bien opaque, elle paraît très-brillante, et le spectre en acquiert d'autant plus de clarté et de netteté. Observons enfin que la figure régulière produite est multiple dans certaines circonstances ; ainsi lorsque la vitesse de la figure difforme est double et en sens contraire de celle de la ligne mobile, les centres de rotation étant superposés, l'on voit trois images régulières égales et placées symé-

triquement autour du centre. La cause de cette répétition du spectre est trop facile à saisir pour que je m'y arrête.

Je terminerai ici cette note; les personnes qui voudraient répéter mes expériences, pourront aisément suppléer aux détails que j'ai omis, tels que la construction géométrique des anamorphoses, etc., et trouveront sans peine le moyen de les varier et de leur donner le plus d'intérêt possible; elles pourront d'ailleurs consulter la Correspondance de M. Quetelet aux endroits cités.

Daignez me croire, Messieurs, etc.

PLATEAU, professeur à Bruxelles.

NOTE *sur la Séparation de quelques Oxides métalliques dans l'analyse chimique;*

PAR M. LIEBIG.

Séparation de l'oxide de fer de l'oxidule de manganèse.

En faisant bouillir avec du carbonate de chaux pur une liqueur qui contient de l'oxide de fer et du protoxide de manganèse, on en précipite l'oxide de fer, et le protoxide de manganèse reste en dissolution. La séparation est si complète, qu'on ne trouve pas plus de traces de fer dans la liqueur filtrée, que de traces de manganèse dans le précipité.

On peut, avec le même succès, employer le carbo-

nate ordinaire de magnésie dans cette séparation. Afin de connaître le degré d'exactitude de cette méthode, on a fait des mélanges de 1 partie de sulfate de protoxide de manganèse et de 40 parties de sulfate de protoxide de fer, puis des mélanges semblables, mais dans un ordre inverse; et après avoir oxidé complètement le protoxide de fer en le faisant bouillir avec l'acide nitrique, ces dissolutions ont été soumises à l'ébullition avec de la magnésie blanche.

Dans tous les cas, l'oxide de fer a été complètement précipité, et ce précipité ne contenait pas de traces d'oxidule de manganèse. On a traité de la même manière les dissolutions de ces oxides métalliques dans les acides muriatique et nitrique, et le résultat a été le même, tant par le carbonate de chaux que par la magnésie blanche.

Séparation du protoxide de fer de l'oxide de fer.

Nos analystes les plus distingués se sont occupés de la recherche d'une méthode au moyen de laquelle on pût séparer l'un de l'autre avec exactitude l'oxide et l'oxidule de fer. L'emploi des moyens de séparation que prescrit Fuchs, a ajouté à ces méthodes une méthode nouvelle qui, pour l'exactitude, ne le cède en rien aux premières, et pourra dans plus d'une circonstance leur être préférée. Des mélanges de sels à base de protoxide de fer et de sels à base d'oxide de fer ont été bouillis avec le carbonate de chaux, l'oxide de fer a été précipité à l'état de sel basique, et si complètement que la liqueur qui avait fourni le précipité ne rougissait point par l'addition de sulfocyanure de potassium. Le seul in-

convénient du procédé est que la liqueur filtrée, par la raison qu'elle est parfaitement neutre, se trouble légèrement par le changement d'une petite partie du protoxide en oxide. Mais on peut l'éviter en grande partie en se servant de magnésie pour la précipitation; le liquide dès-lors ne se trouble plus, probablement parce que la magnésie forme un sel double plus stable avec le protoxide de fer.

Dans certaines applications, ce mode de séparation peut prendre de l'importance. Les fabricans d'étoffes imprimées se servent, comme on sait, de pyrolignite de fer pour obtenir des effets très-variés dans la coloration, et c'était pour eux un problème difficile à résoudre que de connaître exactement, avant d'employer ce sel de fer, la quantité d'oxide qu'il pouvait contenir, afin d'en obtenir avec sûreté une teinte toujours uniforme.

Cette connaissance peut s'acquérir avec une très-grande facilité au moyen de la magnésie. On prend deux quantités entièrement égales de pyrolignite de fer; on oxide l'une d'elles en y ajoutant de l'eau chargée de chlore, ou en la faisant bouillir avec de l'acide nitrique; on précipite par l'ammoniaque, et on détermine ainsi le poids entier du fer qui se trouvait dans la dissolution. L'autre partie, égale à la précédente, est soumise à l'ébullition avec la magnésie, puis filtrée; le protoxide de fer est changé ensuite en oxide rouge au moyen d'une dissolution aqueuse de chlore, et l'on précipite par l'ammoniaque après y avoir ajouté une certaine quantité de sel ammoniac pour empêcher la précipitation de la magnésie. Le rapport du poids de ces deux précipités, après qu'on aura retranché le second du pre-

mier, exprimera avec une exactitude suffisante le rapport de l'oxide au protoxide.

Séparation des oxides de cobalt et de nickel de l'oxide de fer.

La magnésie blanche ne peut point être employée dans cette séparation, parce que les sels de ces deux bases sont entièrement décomposés, et les oxides se précipitent. Mais on peut recourir avec avantage au carbonate de chaux.

Le carbonate de baryte ne peut pas non plus servir à isoler l'oxide de fer des oxides de cobalt et de nickel, parce que les sels de ces métaux sont décomposés, et leurs oxides précipités à l'état d'hydrates.

Séparation de l'oxide de plomb de l'oxide de bismuth.

Lorsqu'on fait bouillir du nitrate de plomb ou du bismuth avec du carbonate de chaux, de la magnésie blanche ou du carbonate de baryte, ces sels se décomposent, et les oxides sont précipités si complètement, que l'hydrosulfate d'ammoniaque n'indique plus de traces de métal dans la liqueur séparée du précipité par filtration. A froid, c'est-à-dire dans une dissolution froide de ces deux sels, si l'on ajoute du carbonate de chaux réduit en poudre, la dissolution de bismuth est seule décomposée, et tout l'oxide de ce métal se précipite, tandis que l'oxide de plomb reste dans la dissolution.

On a plusieurs moyens de reconnaître et d'éliminer

la quantité de plomb que contient le bismuth du commerce. On a regardé comme très-bon celui qui est fondé sur la propriété que possède le chrômate d'oxide de bismuth de se dissoudre dans l'acide nitrique, tandis qu'on croit que le sel de plomb correspondant y est insoluble. Je dis *on croit*, car il n'y est pas insoluble. Le chrômate de plomb se dissout au contraire dans l'acide nitrique suffisamment étendu; il ne s'y dissout pas, il est vrai, en aussi grande quantité que le chrômate d'oxide de bismuth, mais cette quantité est toujours très-notable.

A l'aide du carbonate de chaux dont on a déjà parlé, cette séparation s'exécute avec autant de certitude que de facilité.

(*Mag. für Pharm. von Geiger und Liebig. August* 1831.)

Sur *la Décomposition de quelques Chlorures métalliques par le Gaz oléfiant;*

Par M. Wöhler.

En faisant passer du gaz oléfiant sec dans du perchloride d'antimoine, il s'en absorbe une grande quantité; en même temps, le liquide s'échauffe fortement et se colore en brun. Après le refroidissement, il se dépose quantité de cristaux transparens de chlorure d'antimoine. Par sa combinaison avec le gaz oléfiant, ce perchloride a perdu entièrement la propriété de fumer à l'air, et possède alors l'odeur forte de l'hydrocarbure de chlore. Quand on le soumet à la distillation, il passe un liquide

qui se sépare en deux couches dont l'inférieure est l'hydrocarbure de chlore, et la supérieure, une solution de chlorure d'antimoine dans ce liquide. En traitant ce produit par l'acide hydrochlorique et après par de l'eau, on obtient l'hydrocarbure de chlore à l'état de pureté. Dans la cornue, reste du chlorure d'antimoine noirci par du charbon.

Le chloride rouge liquide de chrôme se comporte d'une manière tout-à-fait semblable. En y faisant passer du gaz oléfiant, il se dégage beaucoup de chaleur, le liquide devient tout-à-fait opaque, puis épais, et finit par se solidifier et se changer en une masse pulvérulente. Il arrive très-souvent qu'à l'accès de l'air, le gaz s'enflamme par la chaleur développée par la combinaison, et que la masse incandescente se transforme en chlorure vert de chrôme avec dégagement d'une épaisse vapeur. Quand il ne se produit pas d'inflammation, on trouve le perchloride changé en une masse brune solide qui à l'air se résout très-promptement en un liquide brun verdâtre. L'ammoniaque précipite de cette dissolution une substance de la même couleur, tandis que dans la liqueur reste dissout du chrômate d'ammoniaque. La masse pulvérulente paraît être un chloride de chrôme proportionnel à l'oxide brun qui a été regardé comme du chrômate de protoxide; et l'existence de ce chloride pourrait autoriser à supposer que cet oxide brun est en effet un degré d'oxidation particulier du métal. L'hydrocarbure de chlore formé dans cette circonstance, est entraîné par le perchloride qui se volatilise en partie avec l'excès du gaz oléfiant, sans être décomposé par la forte chaleur qui se produit. Avec l'alcool absolu, le perchloride de

chrôme se décompose avec une telle vivacité, que le mélange s'enflamme ordinairement. Il se produit une dissolution verte de chlorure de chrôme et d'éther chlorique.

Quand on fait passer un courant de gaz oléfiant sur du chloride de cuivre fondu, il s'en dégage de grosses bulles qui, en crevant, brûlent avec une flamme d'un pourpre vif; il se dépose alors beaucoup de charbon. L'hydrocarbure de chlore formé et le gaz oléfiant sont décomposés entièrement; il se produit une petite quantité d'une huile jaunâtre, analogue pour l'odeur au camphre artificiel, et du gaz acide hydrochlorique; on trouve le chloride réduit en chlorure et en cuivre métallique.

Le chloride d'étain (esprit de Libavius), le chloride de soufre et l'iodide rouge de mercure ne sont pas décomposés ni réduits par le gaz oléfiant.

Il aurait été bien intéressant de savoir si les perfluorides se comportaient avec le gaz oléfiant d'une manière analogue à celle des perchlorides cités. Il devrait en résulter un éther fluorique; mais les difficultés attachées aux appareils rendent peu praticable l'exécution de ces expériences. Quand on fait passer le perfluoride de chrôme dans de l'alcool absolu, il est absorbé avec un fort dégagement de chaleur; les bulles, en traversant le liquide, y brûlent ordinairement avec une flamme blanche. En même temps, il se dépose une poudre d'un brun vert, et le liquide acquiert une odeur très-prononcée d'éther chlorique; mais lors même que le mélange est assez concentré pour répandre des vapeurs, on ne saurait en séparer par l'eau un éther particulier.

(*Poggendorff's Annalen.*)

R *la Préparation du Chrôme métallique ;*

PAR JUSTUS LIEBIG.

squ'on fait passer du gaz ammoniaque sec sur la inaison triple du chlorure de chrôme avec l'ammo- e, que l'on tient au rouge dans un tube de verre, elle nplètement décomposée, et l'on obtient du chrôme lique pulvérulent d'une couleur tout-à-fait noire, rend sous le brunissoir un éclat métallique, s'en- ne lorsqu'il est chauffé au rouge, et s'éteint peu à n une poussière brune.

l'on sature de gaz ammoniaque le chlorure de ne, la combinaison a lieu quelquefois avec appa- de feu ; le vase est rempli intérieurement d'une re d'un rouge pourpré, qui dure jusqu'à ce que orure de chrôme soit saturé.

obtient le chrôme métallique d'une manière en- plus simple, en réduisant le chlorure de chrôme gaz ammoniaque dans les mêmes circonstances ; tal n'est pas alors noir, mais d'un brun de cho-

préparation du chlorure de chrôme est si connue, paraîtrait superflu d'en dire encore quelque chose e n'était intéressante par elle-même.

rsque l'on évapore la dissolution neutre de l'oxide rôme dans l'acide muriatique, on obtient, comme ait, une masse verte qui ne s'altère point à la tem- ure de l'eau bouillante et même quelques degrés

plus haut, et il ne se dégage point d'eau. Mais à une température de 200° à 300°, elle commence à se gonfler, et tout en abandonnant de l'eau, elle se change en une masse spongieuse, cristalline, brillante, d'un rouge de fleur de pêcher, que l'on pourrait prendre pour un sublimé, mais qui n'en est point un, car cette combinaison n'est point volatile. La transition d'un muriate en un chlorure ne peut être prouvée d'une manière plus convaincante pour aucune autre combinaison.

Il est connu que l'on obtient par la calcination du chlorure à l'air un oxide vert; mais il est d'une belle couleur si prononcée, que la méthode pour le préparer ne sera peut-être pas sans intérêt pour les fabriques de porcelaine. Si l'on emploie la méthode de Frick, il faut, au lieu de précipiter la dissolution muriatique, l'évaporer seulement et calciner le sel desséché.

Si l'on fait passer à chaud du gaz hydrosulfurique sur du chlorure de chrôme, on obtient un sulfure de chrôme cristallin et d'un noir brillant.

Le chrôme métallique préparé de la manière indiquée plus haut s'altère à l'air par la chaleur rouge; mais par une calcination continuée, il ne prend aucune couleur verte, ce qui devrait cependant arriver lors même que ce métal contiendrait encore du chlorure de chrôme à l'état de mélange. Je n'ai pas recherché davantage si l'oxide qui en provient diffère dans sa décomposition de l'oxide vert ordinaire. Si l'on fait fondre du chlorure de chrôme dans des rapports convenables avec du sel ammoniac et du carbonate de soude, on n'obtient pas, d'après Wohler, de chrôme métallique, mais bien de l'oxidule de chrôme en paillettes cristallines, et en

[redacted]

outre, des cristaux de sel marin transparens, colorés en un beau vert, combinés apparemment avec du chlorure de chrôme.

Sur *une Modification isomérique de l'Acide tartrique*;

Par M. Henri Braconnot.

Les acides tartrique et racémique ont présenté, comme on le sait, le premier exemple bien constaté de l'isomérie. Les réflexions judicieuses de M. Dumas sur ce phénomène extraordinaire m'ont rappelé un fait qui me paraît devoir s'y rattacher, et que j'ai eu occasion d'observer sur l'acide tartrique.

4 grammes de cet acide ayant été exposés un instant à une vive chaleur, se sont fondus en se boursoufflant, et ont laissé après le refroidissement une matière sèche, jaunâtre, transparente comme de la gomme, du poids de 3,65 grammes. Cette matière ramollie par la chaleur, acquiert une grande ductilité qui permet de la tirer en longs fils aussi fins que des cheveux.

Ce changement rapide de forme qui rappelle le dimorphisme du soufre, annonce un nouvel arrangement moléculaire, ou un passage d'une modification isomérique à un autre. En effet l'acide tartrique ainsi soumis à l'action de la chaleur, n'a plus les mêmes propriétés; il est incristallisable, et n'offre plus qu'un mucilage épais, visqueux, qui attire l'humidité de l'air.

Si dans sa dissolution dans l'eau chaude on projette successivement du carbonate de chaux pour le saturer, il ne se forme point, comme avec l'acide tartrique ordinaire, un dépôt sablonneux de tartrate de chaux cristallisé, mais la liqueur se trouble peu à peu en refroidissant, et laisse déposer une masse poissante, mucilagineuse, transparente, insipide, filant entre les doigts comme de la térébenthine. Ce sel calcaire desséché est transparent, inaltérable à l'air, et ressemble à de la gomme arabique. Chauffé dans l'eau ou dans l'acide acétique affaibli, il se liquéfie de nouveau en reprenant sa consistance visqueuse et collante primitive sans se dissoudre sensiblement ; mais un excès de son acide le redissout surtout à chaud, et par l'évaporation de la liqueur à siccité, il reste une combinaison acidule sèche, fragile, transparente comme un vernis, inaltérable à l'air, laquelle plongée pendant quelque temps dans l'eau froide, semble éprouver un mouvement moléculaire qui reproduit l'acide tartrique dans son premier état, car alors il se sépare un dépôt sablonneux de tartrate de chaux ordinaire.

L'acide tartrique modifié par la chaleur, dissout aussi la magnésie et donne une liqueur amère qui laisse après son évaporation un enduit vernissé. L'acide tartrique cristallisé se comporte d'une tout autre manière avec cette terre, car il se précipite aussitôt, comme on le sait, un sel en poudre blanche difficilement soluble dans l'eau.

Le même acide modifié, saturé par la soude, produit une combinaison mucilagineuse incristallisable, attirant l'humidité.

Avec la potasse on obtient un résultat analogue ; si



à cette dernière combinaison on ajoute un excès d'acide, il se forme un précipité blanc très-divisé, aussi peu soluble que le tartre, mais n'ayant point son aspect grenu. Redissout dans l'eau chaude, il donne par le refroidissement des plaques blanches opaques dans lesquelles on distingue à peine des rudimens de cristaux. Au reste ce sel acidule saturé par la soude fournit une combinaison cristalline analogue au sel de Seignette.

Quoique l'acide tartrique exposé à l'action de la chaleur ne soit pas un corps isomérique bien permanent, du moins il offre une tendanee remarquable à cet état.

Sur *la Production artificielle du Carbonate de chaux cristallisé, et sur deux Combinaisons de ce Sel avec l'Eau.*

Daniell a observé (*Ann. de Ch. et de Phys.*, t. x) que lorsqu'on abandonne à elle-même une solution aqueuse de chaux et de sucre, il s'y produit au bout de quelques mois du carbonate de chaux cristallisé en rhomboèdres très-aigus, et qu'en même temps la solution perd ses propriétés et se change en une matière mucilagineuse précipitable par l'alcool, l'acétate de plomb basique et le protochlorure d'étain. M. Daniell a conclu de cette expérience que le sucre, par l'action lente que la chaux exerce sur lui, se change en mucilage.

Plus tard, M. Becquerel a obtenu les mêmes cristaux à l'aide des courans électriques, dont l'application a

donné lieu, entre ses mains, à des découvertes aussi nombreuses qu'inattendues.

L'expérience a été faite en introduisant dans un tube recourbé en U une dissolution formée de 16 parties de sucre, 1 partie de chaux et 100 parties d'eau, plaçant au bout de ce tube un petit tampon de coton pour séparer les liquides contenus dans les deux branches, faisant ensuite plonger dans chacune de ces branches une lame de platine communiquant avec l'un des pôles d'une pile voltaïque faiblement chargée, ayant d'ailleurs soin de fermer avec du mastic les ouvertures du tube. Au bout de 6 à 8 jours, on voit se déposer dans la branche positive du tube des petits cristaux de carbonate de chaux.

M. Becquerel a observé que les cristaux obtenus soit par l'action de l'air sur une dissolution de chaux et de sucre, soit par le procédé électro-chimique, sont identiques, qu'ils se décomposent peu à peu dans l'eau, s'effleurissent à l'air, qu'ils sont hydratés et appartiennent au système de l'arragonite (*Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XLVII). Les expériences de M. Becquerel ayant été faites sans le contact de l'air, il n'y a pas à admettre d'autre hypothèse que celle de la décomposition du sucre pour expliquer la formation du carbonate de chaux.

Curieux de savoir si les choses se passent de la même manière quand on abandonne à l'air une dissolution de sucre et de chaux, le résultat, quel qu'il fût, devant intéresser le fabricant et le raffineur de sucre, j'ai fait les expériences consignées dans cette note, et constaté 1° que l'air seul fournit de l'acide carbonique à la chaux ; 2° que le sucre se retrouve en entier après la formation du car-

bonate de chaux, et qu'il ne commence à se décomposer qu'après qu'il n'y a plus de chaux dans la liqueur; 3° qu'il existe deux combinaisons d'eau et de carbonate de chaux, l'une contenant cinq, et l'autre trois atomes d'eau.

Une dissolution de 1 partie de chaux, 3 parties de sucre et 6 parties d'eau, faite le 18 novembre, abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, s'est recouverte au bout d'environ 48 heures de très-petits cristaux de carbonate de chaux, dont le volume et le nombre se sont beaucoup accrus pendant une quinzaine de jours. Le 7 janvier, la dissolution ne contenait plus de chaux, mais seulement une trace de carbonate dissous sans doute à la faveur d'un peu d'acide carbonique, car après avoir fait bouillir la liqueur, l'oxalate d'ammoniaque n'y formait plus qu'un nuage à peine sensible.

Cette dissolution était sans action sur le tournesol. Elle ne contenait donc ni chaux ni acide acétique libres. L'alcool et le sous-acétate de plomb n'y formaient aucun précipité; l'acide sulfurique étendu chauffé avec la liqueur n'en dégageait aucune odeur de vinaigre; en un mot, sa saveur et ses propriétés ne différaient en rien de celles d'une autre dissolution de sucre faite dans la même quantité d'eau.

Une partie de la même solution aqueuse de sucre et de chaux, renfermée depuis le 18 novembre, partie dans un verre recouvert d'huile, partie dans un flacon auquel est adapté un tube recourbé plongeant dans le mercure, n'a pas encore subi la moindre altération. La liqueur est restée parfaitement limpide.

Un autre flacon contenant le même mélange, a été débouché au bout de deux mois, et le liquide, exposé

dans un vase à large ouverture, a laissé déposer après 48 heures des cristaux de carbonate de chaux hydraté.

Une eau sucrée au sein de laquelle s'était déposé ainsi du carbonate de chaux, m'a servi plusieurs fois à obtenir de nouvelles cristallisations de ce sel en la faisant bouillir après chaque expérience avec de nouvelles quantités de chaux; et en effet, elle peut servir indéfiniment à cet objet, puisque le sucre qu'elle contient n'éprouve aucune espèce de décomposition.

Le phénomène qui se passe dans cette circonstance ne peut mieux être comparé qu'à celui dont l'observation a donné lieu à la fabrication de la céruse de Clichy. Si la précipitation de la chaux par l'acide carbonique de l'air ne s'arrête que quand le liquide n'en contient plus, c'est qu'ici il n'y a pas, comme dans la préparation du carbonate de plomb par le procédé français, un acide à opposer à un acide, car s'il est permis d'assimiler à une combinaison saline l'union du sucre avec la chaux, une fois qu'il est séparé de cette dernière et redevenu libre, il rentre incontestablement dans la classe des substances neutres.

Pour constater d'une manière plus positive encore que l'acide carbonique vient entièrement de l'air et n'est pas fourni par le sucre, j'ai introduit dans une cloche graduée un mélange de 3 volumes d'air atmosphérique et de 1 volume d'acide carbonique, et j'y ai fait passer ensuite un excès d'une dissolution de chaux dans l'eau sucrée. Au bout de quelques jours, le mercure restant stationnaire dans la cloche, et le volume du gaz absorbé indiquant qu'il n'y avait plus d'acide carbonique libre, on recueillit avec soin les cristaux de carbonate de chaux,

et on les desséchа après les avoir lavés. Leur poids indiqua une quantité d'acide exactement semblable à celle qui avait été introduite dans la cloche graduée et absorbée par la liqueur. Ainsi dans l'expérience dont je parle, le sucre borne uniquement son rôle à tenir en dissolution une grande quantité de chaux et à la présenter pour ainsi dire molécule à molécule à l'acide carbonique. Le carbonate de chaux se formant lentement dans un milieu aqueux, s'y dépose avec de l'eau de cristallisation.

Quoi qu'il en puisse être de cette explication relativement à la présence de l'eau dans ce sel, obtenu comme je l'ai dit, il en contient toujours 5 atomes. On peut varier beaucoup les proportions d'eau, de sucre et de chaux, et obtenir toujours de belles cristallisations; mais elles m'ont paru se produire d'autant mieux que la température était plus basse : à + 30°, on n'obtient plus de carbonate hydraté, ce qu'il était facile de prévoir par la connaissance des propriétés de ce sel.

Il est blanc, cristallisé en rhomboèdres très-aigus, sans aucune saveur, insoluble dans l'eau, d'une densité de 1,783 à + 10°, tandis que le carbonate restant pèse de 2,3 à 2,8.

Exposé à une température de 28 à 30°, il abandonne son eau de cristallisation et devient pâteux. Au-dessous de 20 degrés, il se conserve à l'air et dans l'eau sans éprouver d'altération. Dans la préparation de ce sel, pour le débarrasser de la liqueur sucrée dont il est imprégné, on peut donc, sans crainte de le décomposer, le laver avec de l'eau que l'on a fait refroidir.

Chauffé à + 100°, il perd 47,08 pour % d'eau, quantité qui correspond à 5 proportions. Il est d'ailleurs

formé, comme le carbonate naturel, d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base, car la chaleur n'en dégage l'acide carbonique qu'au rouge obscur, et quand il a été desséché, il exige pour se dissoudre la même quantité d'acide hydrochlorique que le marbre blanc, et les deux dissolutions demandent, pour être précipitées, une même quantité d'oxalate d'ammoniaque.

L'action de l'eau sur ce sel est très-remarquable; elle le déshydrate complètement à environ 30° centigrades. L'effet est très-sensible quand on agite les cristaux avec de l'eau tiède; ils se brisent immédiatement et se réduisent en une poudre très-ténue ressemblant tout-à-fait à de la craie.

Le phénomène produit par l'alcool est peut-être encore plus curieux. Ce liquide concentré et bouillant donne aux cristaux un aspect légèrement terne, mais il n'altère pas leur forme, et si on les examine après les avoir jetés sur un filtre et les avoir desséchés à une température basse, de + 5 à + 10° par exemple, on trouve qu'il leur reste 34,8 pour cent d'eau, c'est-à-dire encore 3 proportions.

L'alcool étendu d'eau peut déshydrater complètement le carbonate de chaux, mais l'effet est beaucoup moins rapide qu'avec l'eau pure.

Il est remarquable de voir un corps généralement aussi avide d'eau que l'alcool, ne pas l'enlever à une température de 78° à un sel qui la perd dans l'air et dans l'eau elle-même à + 30°. Ce résultat m'avait d'abord porté à croire que le carbonate à 3 atomes d'eau, obtenu comme je viens de le dire, devait être beaucoup plus stable que celui qui en contient 5 atomes, mais il n'en est pas

ainsi. Il s'effleurit rapidement, et on ne peut le conserver qu'à une très-basse température et sans le contact de l'air.

L'éther ne présente rien de semblable dans son contact avec le carbonate de chaux hydraté. A + 30° environ ce sel perd son eau de cristallisation comme dans l'air et dans l'eau.

En abandonnant à l'air des dissolutions de gomme, d'amidon et de sucre de lait avec de la chaux, j'ai toujours obtenu, au bout de peu de jours, des cristaux qui m'ont présenté la même forme et la même composition que ceux produits avec le sucre ; mais on en obtient davantage et plus facilement en se servant de ce dernier corps.

Lorsqu'on substitue à la chaux de la baryte ou de la strontiane, il ne se produit rien d'analogue. Les carbonates de ces terres se précipitent à l'état anhydre. Dans l'espoir d'obtenir des carbonates doubles, j'avais dissous dans l'eau sucrée quelques mélanges de chaux, de baryte et de strontiane, mais je n'ai rien obtenu de ce que j'attendais.

Il résulte des faits rapportés dans cette note que la chaux n'exerce point d'action décomposante sur le sucre, et que si les sucres bruts altérés par le temps renferment quelquefois du carbonate de chaux, l'acide contenu dans ce sel a été fourni en entier par l'air atmosphérique.

Nouvelles *Recherches sur le Sang* ;

Par M. L. R. Lecanu,

Pharmacien, Membre du conseil de salubrité (1).

(Extrait communiqué par l'auteur.)

PREMIÈRE PARTIE.

Examen du sang.

« Pour procéder à son examen, j'ai versé dans du sang d'homme, récemment extrait de la veine, un grand excès d'alcool à 33°; aussitôt d'abondans flocons rouges se sont précipités et séparés d'une liqueur dont une nouvelle addition d'alcool n'a plus troublé la transparence. Les flocons recueillis sur un linge et fortement exprimés ont été traités à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. De là une masse solide insoluble dans l'alcool, et une liqueur légèrement rosée dans laquelle se trouvaient les principes du sang solubles dans l'alcool faible et dans l'alcool concentré.

La liqueur alcoolique évaporée au bain-marie a répandu pendant tout le cours de l'évaporation une odeur fade assez analogue à celle du bouillon, et vers la fin s'est légèrement troublée par suite de la séparation d'une

---

(1) L'Académie de médecine a décerné à l'auteur de ce Mémoire une médaille d'or de 500 fr.

certaine quantité de matière grasse devenue insoluble dans le produit aqueux. Le résidu de l'évaporation était d'un brun jaunâtre, de saveur assez agréable et salée, très-déliquescent. Je l'ai introduit dans un flacon et traité à plusieurs reprises par l'éther; une portion seulement s'est dissoute, ce qui m'a donné une solution éthérée *A*, et un résidu *B*.

Liqueur éthérée. — La liqueur éthérée était parfaitement limpide, d'un jaune clair. Par son évaporation spontanée, elle a fourni un résidu brun rougeâtre, de saveur âcre et persistante, de consistance analogue à celle de la térébenthine, et paraissant formé de deux matières distinctes, l'une solide et d'une texture nacrée, l'autre liquide et comme huileuse. Ce résidu se dissolvait immédiatement et en totalité dans l'éther, mais au contraire fort incomplètement dans l'alcool froid. L'ayant délayé dans l'alcool, la matière solide ne fut pas dissoute, elle restait attachée aux parois du vase auxquels elle adhérait à la manière des résines.

Matière grasse cristallisable. — La matière cristalline a été lavée à plusieurs reprises avec de l'alcool froid, puis traitée par l'alcool bouillant qui l'a dissoute, et par le refroidissement l'a laissé déposer sous forme de lames parfaitement blanches et nacrées.

Cette matière dont Schwilgué, dans un Mémoire présenté à la Société de l'École de médecine, paraît avoir le premier entrevu l'existence, et que M. Chevreul a plus tard assimilée à la matière grasse du cerveau, m'a présenté les propriétés suivantes :

A l'état de pureté elle est d'un blanc mat, sans odeur et sans saveur.

Son aspect, qui conserve toujours quelque chose de gras, la fait aisément distinguer à l'œil, même de la cholestérine avec laquelle elle offre d'ailleurs plusieurs points de ressemblance.

La fusion a lieu vers le 150° du thermomètre centigrade.

L'alcool froid ne la dissout pas, l'alcool bouillant la dissout en grande quantité, et par le refroidissement la laisse déposer presque en totalité sous forme de lames brillantes ou quelquefois en globules oléagineux lorsque le refroidissement est rapide et la solution concentrée.

L'éther froid la dissout rapidement, et la solution qui en résulte, de même que celle dans l'alcool, n'exerce aucune action sur les réactifs colorés.

L'eau de potasse ne paraît susceptible ni de la dissoudre ni de l'altérer; du moins j'ai trouvé que la matière cristalline, après être restée près d'une heure en contact avec une solution de potasse caustique concentrée et bouillante, n'avait pas changé de fusibilité. Dans sa décomposition par la chaleur elle fournit des produits ammoniacaux, et laisse un résidu contenant de l'acide phosphorique.

Matière huileuse. — En évaporant au bain-marie la liqueur alcoolique jaunâtre, provenant des lavages de la matière cristalline ci-dessus, j'ai obtenu un résidu de saveur âcre et persistante, d'odeur fade et de consistance térébenthineuse, auquel j'ai reconnu les propriétés suivantes :

L'eau ne le dissout ni à chaud ni à froid.

L'éther et l'alcool le dissolvent immédiatement en se colorant en jaune, et produisent des solutions qui

ne rougissent nullement le papier bleu de tournesol.

Les acides hydrochlorique et nitrique ne paraissent lui faire subir à froid aucune espèce d'altération, l'acide sulfurique concentré le brunit.

L'eau de potasse le dissout à l'aide d'une légère chaleur, et donne naissance à une solution dont l'acide hydrochlorique précipite des flocons blancs qui se rassemblent à la surface du liquide, et, par l'impression d'une légère chaleur, se fondent en un liquide jaune. A l'aide de lavages convenablement répétés, on en sépare l'excès d'acide, et si, lorsque les eaux de lavage cessent de rougir le papier bleu, l'on essaie la matière huileuse, on voit qu'elle communique à l'alcool la propriété de rougir fortement les couleurs bleues végétales ; il suit de là que la partie huileuse du sang peut être convertie par la potasse en une substance acide, ainsi que cela s'observe avec un grand nombre de corps gras.

Sa très-petite quantité ne m'a d'ailleurs pas permis de reconnaître si cette matière est homogène dans sa composition, ou formée de deux substances à la manière des huiles.

Lorsqu'on l'expose à une température capable de la décomposer, elle répand des vapeurs ammoniacales, et laisse un résidu tout-à-fait sans action sur le papier bleu de tournesol.

Cette matière, que son état demi-liquide, sa solubilité dans l'alcool froid, sa transformation en acide par l'eau de potasse, la nature du résidu qu'elle fournit par l'incinération, distinguent de la matière grasse cristalline, doit être considérée comme un véritable principe immédiat du sang, car elle en fait constamment partie.

Résidu B. — La portion d'extrait alcoolique insoluble dans l'éther fut traitée par l'alcool froid à 40° jusqu'à ce que l'alcool ne se colorât plus. J'obtins ainsi une liqueur d'un brun jaunâtre et un nouveau résidu *C*.

La liqueur alcoolique, par son évaporation au bain-marie, fournit une masse d'un jaune orangé, très-déliquescente, de saveur assez agréable, sans être salée, mais tout-à-fait différente de celle du bouillon ; traitée par l'éther, elle ne fut pas dissoute, et lui céda seulement quelques traces de matière grasse.

L'eau et l'alcool froid la dissolvaient avec facilité, et manifestaient des propriétés alcalines.

Les acides hydrochlorique et nitrique déterminaient dans la solution aqueuse la formation de flocons jaunâtres sans aucune apparence de texture cristalline.

L'ammoniaque et la potasse caustique ne la troublaient pas, l'infusion de noix de galle la précipitait en brun.

Le sous-acétate de plomb liquide y formait un précipité soluble dans un excès de sous-acétate.

Par la calcination elle répandait des vapeurs ammoniacales et laissait un résidu très-sensiblement alcalin.

M. Berzelius a considéré ce produit comme un mélange de lactate de soude et de matière organique. Quelques chimistes, au contraire, l'ont assimilé à l'osmazôme; mais cette seconde opinion me semble peu probable, car si la matière que nous venons d'examiner possède plusieurs des propriétés de l'osmazôme, et notamment sa solubilité dans l'alcool et dans l'eau, elle en diffère surtout en ce que sa solution est précipitée par les acides, tandis que cet effet n'a pas lieu avec la dissolution d'os-

mazôme. Je ne lui ai d'ailleurs point trouvé l'odeur et la saveur éminemment caractérisques de cette dernière substance, lorsque j'avais complètement séparé les matières grasses. Or, si l'on fait attention que, suivant l'intéressante observation de M. Chevreul, la matière cristalline répand par son ébullition avec l'eau une odeur tout-à-fait analogue à celle du bouillon, il deviendra, ce me semble, extrêmement probable que la matière extractive dont nous nous ocupons n'a pu être assimilée à l'osmazôme que parce qu'on l'avait obtenue mélangée de matière cristalline.

Résidu C. — Le résidu *C*, insoluble dans l'éther et l'alcool à 40°, ayant été traité à plusieurs reprises par l'alcool à 33° bouillant, lui a cédé des hydrochlorates et quelque peu de matière extractive analogue à la précédente, qu'on a facilement séparée au moyen de l'alcool à 40°.

Le nouveau résidu traité par l'eau distillée froide s'est dissout, moins une très-petite quantité de matière brune insoluble dans l'eau froide, l'eau bouillante et l'alcool bouillant, que j'ai cru pouvoir considérer comme un mélange d'albumine et de matière colorante.

En versant dans une portion de la liqueur saline quelques gouttes d'acide acétique, elle s'est abondamment troublée, puis a laissé déposer des flocons blanchâtres que j'ai recueillis sur un filtre et lavés à l'eau distillée froide; détachés du filtre, ces flocons offraient tout-à-fait l'aspect de l'albumine gélatineuse. Ils se dissolvaient comme elle dans l'ammoniaque, les acides acétique et hydrochlorique, mais plus aisément. Il me semble d'après cela que la matière extractive de M. Berzelius, in-

soluble dans l'alcool et soluble dans l'eau, pourrait bien n'être autre chose que le composé d'albumine et de soude dont parle M. Brande. Il est du moins bien certain que cette matière animale, que M. Berzelius, dans son analyse du sérum, supposait pouvoir provenir de l'action de l'eau bouillante sur l'albumine, existe toute formée dans le sang. Le procédé à l'aide duquel je me la suis procurée ne laisse aucun doute à cet égard. Une autre portion de la solution saline a été évaporée, et le résidu calciné dans un creuset de platine. Il a éprouvé une perte assez considérable, due à la décomposition de la matière organique. Le produit de l'incinération était formé d'hydrochlorate de potasse et de soude, de sulfate, de phosphate et sous-carbonate alcalin. La dissolution aqueuse de saveur urineuse et salée se comportait ainsi qu'il suit avec les réactifs.

Papier rouge.........	La couleur du papier passe rapidement au bleu.
Acide hydrochlorique.	Vive effervescence.
Nitrate d'argent......	Précipité blanc floconneux, en partie soluble dans l'acide nitrique, en totalité dans l'ammoniaque.
Nitrate de baryte.....	Précipité blanc floconneux, en partie soluble dans l'acide nitrique, et de telle sorte que la partie insoluble n'offre plus que l'aspect grenu du sulfate de baryte.

En versant dans la solution saline un excès de nitrate

[redacted]

de baryte, recueillant le précipité formé, le lavant, puis le traitant par l'acide nitrique, j'ai obtenu une liqueur dont l'ammoniaque précipitait des flocons blancs de phosphate.

Quant aux sels enlevés par l'alcool bouillant, leur dissolution aqueuse était précipitée par l'acide tartrique et l'hydrochlorate de platine, et par conséquent se comportait comme une solution d'hydrochlorate de soude et de potasse.

Le coagulum précipité par l'alcool n'a cédé à l'eau froide qu'une quantité extrêmement minime de matières salines et de matières organiques ($0^g,7$ pour 600 dans une première expérience, $0^g,5$ pour la même quantité de sang dans une deuxième); il m'a présenté tous les caractères d'un mélange d'albumine, de fibrine et de matière colorante, sur lequel j'ai cru ne pas devoir faire réagir l'eau bouillante, puisque de cette réaction résultent, comme l'a prouvé M. Berzelius, de nouveaux produits. J'ai donc borné là ces recherches préliminaires, d'où il résulte qu'à part la fibrine, l'albumine et la matière colorante, le sang contient :

1°. Une matière grasse cristallisable,

2°. Une matière huileuse,

3°. Des matières extractives solubles dans l'alcool et dans l'eau,

4°. Un composé particulier d'albumine et de soude,

5°. Des sels solubles,

au nombre desquels se trouvent des hydrochlorates de potasse et de soude, des carbonate, phosphate et sulfate alcalins.

Lorsqu'au lieu de précipiter le sang par l'alcool comme

il vient d'être dit, afin de séparer ceux de ses principes constituans qui se dissolvent dans ce liquide et dans l'eau, on l'abandonne à lui-même, il se sépare, comme chacun sait, en sérum et en caillot. Ce départ naturel, dont la cause reste encore inconnue, s'opère dans des rapports très-différens; mais en général on observe que, toutes circonstances égales d'ailleurs, le volume du caillot est d'autant plus considérable que le sang mis en expérience renferme plus de fibrine.

Du sérum.

La partie liquide ou sérum, quelquefois d'un blanc légèrement jaunâtre, est d'autres fois, chose bien remarquable, d'un jaune extrêmement foncé. D'après les analyses que j'en ai faites, principalement dans le but d'y rechercher les matières grasses dont il n'est aucunement fait mention dans les analyses antérieures de MM. Berzelius et Marcet (1), le sérum humain est formé sur 1000 parties de :

---

(1) *Analyse de M. Berzelius.*

Eau	905
Albumine	80
Hydrochlorate de soude / — de potasse	6
Lactate de soude et matières extractives, solubles dans l'alcool	4
Sous-carbonate de soude. / Phosphate de soude / Matières animales solubles dans l'alcool	4
	999

Analyse de M. Marcet.

Eau	900,00
Albumine	86,80
Matière muco-extractive	4,00
Hydrochlorate de soude / — de potasse	6,60
Sous-carbonate de soude.	1,65
Sulfate de potasse	0,35
Phosphate de chaux / — de fer / — de magnésie	0,60
	1000,00

[redacted]

	1re analyse.	2e analyse.
Eau	906,00	901,00
Albumine	78,00	81,20
Matières organiques solubles dans l'alcool et dans l'eau	1,69	2,05
Albumine combinée à la soude	2,10	2,55
Matière grasse cristallisable	1,20	2,10
Matière huileuse	1,00	1,30
Chlorure de sodium	6,00	5,32
— de potassium		
Sous-carbonate		
Phosphate alcalin	2,10	2,00
Sulfate		
Sous-carbonate de chaux		
— de magnésie		
Phosphate de chaux	0,91	0,87
— de magnésie		
— de fer		
Perte	1,00	1,61
	1000,00	1000,00

Ces analyses ont été faites de la manière suivante. J'ai desséché à une douce chaleur une quantité déterminée de sérum provenant d'un homme sain et vigoureux, la perte m'a donné le poids de l'eau. J'ai traité successivement par l'eau bouillante, puis par l'alcool bouillant le résidu de la dessication. L'eau a dissout les sels solubles et les matières extractives, l'alcool a dissout les matières grasses. La liqueur aqueuse filtrée a été évaporée au bain-marie, et le résidu traité par l'alcool à 40°, jusqu'à ce que l'alcool cessât de se colorer. J'ai par ce moyen séparé les matières extractives solubles dans l'alcool. Le résidu, formé des sels et de la matière extractive inso-

luble dans ce véhicule, a été calciné pour connaître la proportion de matière organique, et le nouveau résidu repris par l'alcool bouillant pour isoler les hydrochlorates.

Les matières grasses enlevées par l'alcool bouillant ont été séparées l'une de l'autre, au moyen de l'alcool à 33° qui ne dissout pas à froid la matière cristallisable. L'albumine épuisée par l'eau bouillante et l'alcool froid a été séchée, pesée, puis calcinée.

Le produit de son incinération contenait une quantité extrêmement minime de sels solubles qu'on a séparés par l'eau légèrement acidulée, et a produit une dissolution incolore dans laquelle le prussiate indiquait des traces de fer sans doute à l'état de phosphate. L'ammoniaque y formait un précipité blanc évidemment formé de phosphate de chaux et de magnésie, car, en le redissolvant dans l'acide hydrochlorique, et précipitant la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, la liqueur filtrée était troublée par l'eau de potasse.

Si dans la liqueur ammoniacale séparée des phosphates et supposée contenir des hydrochlorates de chaux et de magnésie, je versais de l'oxalate d'ammoniaque, j'obtenais un précipité blanc grenu d'oxalate de chaux, et dans la liqueur restait la magnésie.

La dissolution acide du produit de l'incinération de l'albumine du sérum contenait donc

Du carbonate de chaux,
— de magnésie,
Du phosphate de chaux,
— de magnésie,
Des traces de fer.

Ce dernier principe s'y trouvait en si petite quantité,

qu'il est à présumer que le sérum n'en fournirait aucune trace, s'il était possible d'en séparer jusqu'aux dernières portions de matière colorante.

Après avoir ainsi constaté la nature des principes immédiats du sang, et m'être assuré que le sérum les contenait tous, à l'exception de la fibrine et de la matière colorante, de telle sorte que le sang pouvait être considéré comme du sérum tenant en suspension des globules, j'ai dû m'occuper d'en faire une analyse complète.

A cet effet, ayant recueilli dans des vases séparés le sang de deux hommes vigoureux et bien portans, j'ai commencé par l'abandonner à lui-même afin de déterminer la séparation de la majeure partie du sérum; alors, enlevant le liquide à l'aide d'une pipette, je me suis procuré d'une part les caillots, de l'autre les deux portions de sérum : le tout a été pesé séparément.

Le sérum a été analysé par les moyens indiqués précédemment, c'est-à-dire qu'après l'avoir desséché à une douce chaleur, j'ai successivement repris le résidu par l'eau et l'alcool bouillant.

Quant au caillot, en m'aidant des données fournies par MM. Prevost et Dumas dans leurs belles recherches sur le sang, il m'a suffi, pour en connaître la composition, de le partager en deux portions, de dessécher l'une en tenant compte de la perte, de laver l'autre pour connaître la quantité de fibrine. En effet, comme l'eau volatilisée se trouve dans le caillot à l'état de sérum, en retranchant du poids du caillot sec le poids des matières fixes faisant partie du sérum interposé, la différence représente exactement le poids des globules. Soustrayant de celui-ci le poids de la fibrine, déterminé d'autre part, l'on a celui de la matière colorante. Alors, réunissant

l'eau du sérum et celle du caillot, l'albumine du sérum et celle du caillot, l'on a pour somme la quantité totale d'eau et d'albumine contenues dans le sang. Enfin les autres matières trouvées dans le sérum analysé, plus celles calculées pour le sérum, dont le caillot était imprégné, forment la totalité des principes non coagulables et complètent l'analyse. Il faut seulement avoir le soin de retrancher du poids de l'albumine, et de celui de la matière colorante, le poids des matières obtenues par leur calcination.

Les résultats suivans ont été obtenus de cette manière:

Eau	780,145	785,590
Fibrine	2,100	3,565
Albumine	65,090	69,415
Matière colorante	133,000	119,626
Matière grasse cristallisable	2,430	4,300
Matière huileuse	1,310	2,270
Matières extractives solubles dans l'alcool et dans l'eau	1,790	1,920
Albumine combinée à la soude	1,265	2,010
Chlorure de sodium; — de potassium; Sous-carbonate, Phosphate, Sulfate alcalins	8,370	7,304
Sous-carbonate de chaux; — de magnésie; Phosphate de chaux; — de magnésie; — de fer; Peroxide de fer	2,100	1,414
Perte	2,400	2,586
	10000,000	1000,000

[redacted]

DEUXIÈME PARTIE.

Analyses comparatives du sang d'individus, de sexe, d'âge et de tempérament différens.

Dans les recherches qui sont l'objet de ce chapitre, je me suis proposé d'établir par des expériences multipliées la composition moyenne du sang de femme et du sang d'homme, et en même temps de rechercher s'il ne serait pas possible de tirer quelques conséquences physiologiques de l'analyse comparative du sang de plusieurs individus différens par le sexe, l'âge et le tempérament. Mais au lieu d'évaluer comme précédemment la proportion de chacun des principes immédiats du sang, je me suis contenté de déterminer celle des plus essentiels, à l'aide du procédé extrêmement simple qu'ont proposé MM. Prevost et Dumas. En effet, outre qu'un procédé facile à suivre offre à l'expérimentateur le grand avantage d'inspirer plus de confiance dans les résultats auxquels il a conduit, il n'est donné qu'à un si petit nombre d'hommes privilégiés de poursuivre avec une égale constance de longues et pénibles recherches, que j'avais plus que tout autre à redouter de ne pouvoir atteindre le but, si pour le rapprocher davantage je n'éliminais tout d'abord les détails d'un intérêt secondaire. Le procédé analytique que j'ai suivi consiste à dessécher le sérum, à séparer du résidu au moyen de l'eau bouillante les sels solubles et les matières extractives, enfin à dessécher le caillot et à conclure sa composition de celle du sérum analysé.

Quant au sang employé, je dois faire observer que les individus dont il provenait, saignés par suite de chutes, de coups violens, devaient être considérés comme dans un état parfait de santé, et qu'appartenant tous à la clase aisée, ils ont dû nécessairement fournir des résultats plus certains que n'auraient pu le faire des individus recueillis dans les hôpitaux, puisque la plupart de ceux qui s'y présentent ont depuis long-temps éprouvé des privations de toute espèce.

Les résultats de ces analyses au nombre de 20, dont 10 de sang de femme et 10 de sang d'homme, se trouvent consignés dans les tableaux suivans :

1000 *parties de sang de femme contiennent* :

	EAU.	ALBUMINE.	Sels solubles et matières extractives.	GLOBULES.	Quantité de sang mis en expérience.	AGE.	TEMPÉRAMENT.
1	790,840	71,180	7,990	129,990	533 gr.	53	Lymphatique.
2	827,130	69,100	11,100	92,670	568	38	*Id.*
3	801,918	59,159	9,313	129,610	386	34	*Id.*
4	796,175	73,065	9,040	121,720	390	25	Sanguin.
5	792,561	69,082	8,703	129,654	528	60	*Id.*
6	792,897	70,210	9,163	127,730	450	68	*Id.*
7	853,135	68,756	9,760	68,349	374	22	» »
8	790,394	72,796	11,220	125,590	532	58	Sanguin.
9	799,432	74,740	10,509	115,319	398	54	Lymphatique.
10.	799,230	69,125	12,645	119,000	508	36	*Id.*
Maximum	853,135	74,740	12,645	129,990			
Minimum	790,394	59,159	7,990	68,349			
Différence	62,741	15,581	4,655	61,641			
Moyenne des 10 analyses	804,3712	69,7213	9,9443	115,9632			

[redacted]

1000 *parties de sang d'homme contiennent :*

	EAU.	ALBUMINE.	Sels solubles et matières extractives.	GLOBULES.	Quantité de sang mis en expérience.	AGE.	TEMPÉRAMENT.
1	780,210	71,970	14,000	133,820	416 gr.	45 à 48	Sanguin.
2	790,900	71,360	8,870	128,670	417	26	Sec et nerveux.
3	782,271	66,090	10,349	141,290	451	36	Lymphatico-sanguin.
4	783,890	57,890	9,770	148,450	430	38 à 40	Sanguin.
5	805,263	65,133	12,120	117,484	454	48 à 50	Lymphatique.
6	801,871	65,389	11,100	121,640	416	62 à 64	Sanguin.
7	785,881	64,790	10,200	139,129	390	32	Bilieux.
8	778,625	62,949	11,541	146,885	603	26	Sanguin.
9	788,323	71,061	8,928	131,688	625	30 à 32	*Id.*
10	795,870	78,270	10,010	115,850	668	34	Lymphatique.
Maximum	805,263	78,270	14,000	148,450			
Minimum	778,625	57,890	8,870	115,850			
Différence	26,638	20,380	5,130	32,600			
Moyenne des 10 analyses	789,3204	67,5002	10,6888	132,4906			

L'examen des résultats consignés dans les tableaux précédens conduit aux conséquences suivantes que je vais énoncer sous forme de propositions :

La proportion d'eau varie dans le sang d'individus de sexe et d'âge différens.

Dans le sang d'individus de même sexe, mais d'âge différent.

Elle est plus faible chez l'homme que chez la femme.

La quantité d'eau n'est pas proportionnelle à l'âge, du moins dans les limites de 20 à 60 ans, chez les individus de même sexe.

Dans les individus de même sexe elle est moindre chez

ceux d'un tempérament sanguin, que chez ceux d'un tempérament lymphatique.

La proportion d'albumine varie dans le sang d'individus de sexe et d'âge différens.

Dans le sang d'individus de même sexe, mais d'âge différent.

Elle est sensiblement la même chez l'homme et chez la femme.

La quantité d'albumine n'est pas proportionnelle à l'âge, du moins dans les limites de 20 à 60 ans, chez les individus de même sexe.

Elle est à peu près la même chez les individus sanguins et lymphatiques de même sexe.

La proportion de globules varie dans le sang d'individus d'âge et de sexe différens.

Et dans le sang d'individus de même sexe, mais d'âge différent.

Elle est plus forte chez l'homme que chez la femme.

La quantité de globules ne paraît pas proportionnelle à l'âge chez les individus de même sexe, du moins dans les limites de 20 à 60 ans.

Elle est plus grande chez les individus sanguins que chez les individus lymphatiques de même sexe.

La proportion de sérum varie dans le sang d'individus de sexe et d'âge différens, dans le sang d'individus de même sexe, mais d'âge différent. Elle est plus grande dans le sang de femme que dans le sang d'homme.

Et aussi dans le sang d'individus lymphatiques que dans le sang d'individus sanguins de même sexe. On ne remarque aucune relation entre la quantité de sérum et

l'âge des individus de même sexe, du moins dans les limites de 20 à 60 ans.

La proportion d'albumine, de fibrine et de matière colorante, en d'autres termes de substances nutritives, varie dans le sang d'individus de sexe et d'âge différens.

Dans le sang d'individus de même sexe, mais d'âge différent, elle est moindre dans le sang de femme que dans le sang d'homme, et aussi dans le sang d'individus lymphatiques que dans le sang d'individus sanguins de même sexe.

On ne remarque aucune relation entre les quantités de matières nutritives et l'âge des individus de même sexe, du moins dans les limites de 20 à 60 ans.

Quant au sérum essentiellement formé d'eau et d'albumine, la proportion d'eau, et par cela même celle d'albumine, varie dans les individus de sexe et d'âge différens.

Dans les individus de même sexe et d'âge différent, elle paraît être à peu près la même chez l'homme que chez la femme, et chez les individus sanguins et lymphatiques.

Relativement à l'analyse du sang de femme, j'observerai que les pertes mensuelles auxquelles elles sont sujettes contribuent singulièrement à faire varier la proportion de globules; ainsi l'analyse du sang de femme affectée de pertes utérines m'a donné dans une première expérience :

Eau	851,590
Albumine	66,870
Sels solubles et matières extractives	11,290
Globules	70,250
	1000,000

Et dans la seconde :

Eau	832,754
Albumine	60,891
Sels solubles et matières extractives	13,210
Globules	93,145
	1000,000

C'est-à-dire que dans ces deux cas, et surtout dans le premier, la quantité de globules se trouvait près de moitié plus faible que celle observée dans d'autres analyses de sang de femme.

On produit d'ailleurs, comme il est facile de le prévoir, un effet semblable au précédent en réitérant les saignées; ainsi la femme qui fait le sujet de la sixième analyse ayant été saignée une troisième fois, le surlendemain de la première saignée j'ai trouvé que son sang, au lieu de contenir comme précédemment :

Eau	792,897
Albumine	70,210
Sels solubles et matières extractives	9,163
Globules	127,730
	1000,000

ne contenait que,

Eau	834,050
Albumine	71,111
Sels solubles et matières extractives	7,329
Globules	87,510
	1000,000

La proportion d'albumine du sérum dans le cas de

saignées successives ou dans celui de pertes utérines, éprouve au contraire des variations beaucoup moins sensibles, ce qui se conçoit aisément, puisque le liquide absorbé aux dépens de tout le système, proportionnellement au sang extrait ou perdu, est de l'eau chargée d'albumine.

Bulletin *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du 5 septembre 1831.

M. Amussat adresse un Mémoire cacheté sur des améliorations de la pince à trois branches.

M. Serbat dépose un paquet cacheté contenant, dit-il, un fait nouveau en Chimie.

M. de Marivaux transmet quelques réflexions sur l'importance des expériences agricoles. Il désirerait être nommé correspondant de l'Académie.

M. Bulard envoie de Pétersbourg la description d'un nouveau moyen de détruire la pierre dans la vessie.

M. Dericquehem adresse un examen critique du rapport dont son géodésimètre a été l'objet.

Le Ministre de la guerre demande à l'Académie de lui présenter un candidat pour la place de professeur de physique actuellement vacante à l'École polytechnique par la démission de M. Pouillet.

Le Ministre de la marine envoie les copies des divers documens qu'il a reçus au sujet du nouveau volcan qui s'est formé près de la côte de Sicile.

M. Chaptal, au nom d'une Commission, fait un rapport favorable sur une note de M. Dutrochet concernant le sable siliceux considéré comme substance fertilisante.

M. Auguste de Saint-Hilaire lit l'analyse d'un Mémoire intitulé : Examen de la fleur des Résédacées, première partie.

MM. Nobili et Melloni lisent un Mémoire intitulé :

Recherches sur plusieurs phénomènes calorifiques, entreprises à l'aide du thermo-multiplicateur.

La séance est terminée par la lecture d'un Mémoire de M. Poncelet sur les transversales.

Séance du 12 septembre.

Une lettre de M. Mimaut, consul général en Égypte, à M. Félix Darcet, rendant compte des ravages exercés à la Mecque sur les pèlerins par une maladie que l'on croit le choléra, est renvoyée à la Commission.

Le même renvoi est ordonné pour une lettre et un Mémoire sur le choléra, par M. Bulard, médecin chimiste à Pétersbourg.

Une réclamation de M. Lassis est également renvoyée à cette Commission, avec une nouvelle invitation d'accélérer son travail.

Sur une réclamation de M. Colombes relative à un Mémoire sur la mérotropie, qu'il a adressé à l'Académie il y a 15 mois, les commissaires sont invités à en faire le rapport le plus tôt possible.

M. le Ministre du commerce et des travaux publics adresse à l'Académie des fragmens de l'aérolithe tombé à Vouillé, département de la Vienne, le 18 juillet dernier.

Les fragmens, accompagnés d'une note de M. Babault de Chaumont, conservateur du Musée d'histoire naturelle de Poitiers, sont renvoyés aux commissaires chargés d'en faire l'analyse. Il en est réservé un pour le Muséum d'histoire naturelle.

M. Rusconi remercie l'Académie de la médaille qu'elle a bien voulu lui accorder.

M. Louis Carletti annonce avoir résolu le problème de l'inscription de l'ennéagone au cercle avec la démonstration.

Un morceau de tissu de soie trouvé dans le cercueil du roi Philippe Ier, à Saint-Benoist-sur-Loire, transmis à l'Académie des Belles-Lettres par M. Vergnaud Romagnési, est renvoyé par elle à l'Académie des Sciences.

On présente un Mémoire de M. le baron de Moro-



gues sur l'utilité des machines et leurs inconvéniens.

Sur la proposition affirmative de la section d'agriculture, l'Académie va au scrutin pour décider s'il y a lieu ou non à nommer à la place vacante dans cette section. Il est décidé qu'il y a lieu.

M. Silvestre fait un rapport verbal sur le Manuel de l'Ingénieur forestier de M. Plinquet.

Le même académicien fait, avec M. Huzard, un rapport sur le Mémoire de M. Girou de Buzareingue concernant l'amélioration des moutons, des bœufs et des chevaux.

M. de Humboldt présente un ouvrage en deux volumes qu'il vient de publier sous le titre de Fragmens de géologie et de climatologie asiatique. Il fait connaître des observations faites en Allemagne, et qui coïncident avec celles du midi de la France sur les vapeurs qui ont affaibli la lumière du soleil.

M. Poisson lit une addition à son Mémoire sur les mouvemens simultanés d'un pendule et de l'air environnant, présenté à la séance du 22 août dernier.

M. Darcet lit des observations en réponse au Mémoire de M. Donné sur l'emploi de la gélatine.

M. Dureau de la Malle présente une plante de chanvre femelle qu'il croit avoir été fécondée dans l'éloignement de tout chanvre mâle.

M. Arago communique une lettre de M. Matteucci sur les interférences de la chaleur obscure, et fait part ensuite de quelques objections dont les expériences du savant italien lui paraissent susceptibles.

M. Girou de Buzareingue lit un Mémoire sur le labourage.

Séance du 19 septembre.

M. Tahy, ancien lieutenant d'artillerie, réclame contre une pétition que le sieur Beaupied a adressée à la Chambre des Députés pour que l'on publie sa découverte de la quadrature du cercle. M. Tahy prétend avoir fait cette découverte avant le sieur Beaupied. Cette réclamation n'a pas de suite.

M. Godard de Vienne (Isère) réclame contre le silence que la Chambre des Députés a gardé touchant ses découvertes relatives au système du monde, au centre duquel, selon lui, la terre est immobile, etc., etc. Cette réclamation n'a également aucune suite.

M. Legrip adresse de nouveaux morceaux de viande conservés par son procédé. Ils sont envoyés à la Commission précédemment chargée de les examiner.

M. Dugez présente un Mémoire intitulé : Additions aux recherches sur l'ostéologie et la myologie des Batraciens à leurs différens âges.

M. Girou de Buzareingue communique le résultat de ses expériences, 1° sur la question de savoir s'il est économique d'employer pour semence les graines les plus petites et de modique valeur dans le commerce ; 2° sur la préparation de la semence afin de préserver la récolte de la carie.

M. Couverchel annonce qu'il se désiste de la concurrence à la place vacante dans la section d'agriculture.

M. Gannal s'offre pour expérimenter sur lui-même les effets nutritifs de la gélatine.

M. Warden communique le résultat du dernier recensement fait aux États-Unis.

MM. Girard, Damoiseau et Mathieu lisent le rapport qu'ils ont fait sur le Mémoire de M. Girou de Buzareingue concernant la distribution des mariages, des naissances et des sexes dans les divers mois.

M. Navier fait un rapport sur un second Mémoire de M. Blom relatif aux maisons mobiles en bois exécutées par cet officier.

MM. Desfontaines, Mirbel et Cassini fils, rendent compte d'un Mémoire de M. Poiteau tendant à faire admettre la théorie de Lahire sur l'origine et la direction des fibres ligneuses dans les végétaux.

MM. Silvestre et Mirbel entretiennent l'Académie du Mémoire de M. Girou de Buzareingue relatif à la génération des plantes et aux rapports des sexes dans le règne végétal.

MM. Desfontaines, Mirbel et Auguste de Saint-Hilaire font aussi un rapport sur le Mémoire du même auteur



concernant l'évolution et l'accroissement en grosseur des plantes, et notamment des plantes exogènes.

La section de Mécanique propose à l'Académie de voter sur la question de savoir s'il y a lieu de remplir la place vacante dans son sein par le décès de M. Sané. L'Académie va au scrutin sur cette question. L'affirmative est décidée à l'unanimité.

L'Académie se forme en comité secret. La section d'Agriculture présente pour la place actuellement vacante MM. Michaud, Huzard fils, Baudrillard, Poiteau, Soulange Bodin, Virey.

Elle laisse à l'Académie à juger si MM. Mathieu de Dombasle, Giron de Buzareingue et Dutrochet peuvent être admis sur cette liste, quoique n'étant pas actuellement domiciliés à Paris.

Un membre présente un acte de déclaration de domicile fait à la mairie du IIme arrondissement de Paris par M. Dutrochet. En conséquence, M. Dutrochet est porté sur la liste.

Le mérite des travaux de ces candidats est discuté; l'élection aura lieu à la séance prochaine.

Séance du 26 septembre.

MM. Talrich et Halma Grand déposent un paquet cacheté sur le liquide hémostatique.

M. Constant Prévost annonce son arrivée à Toulon, et fait part des arrangemens dont il est déjà convenu avec le commandant de la Flèche.

M. Arago communique une lettre de M. de Blosseville, datée de Navarin, dans laquelle on trouve la position et la forme de la nouvelle île et quelques observations magnétiques.

M. Darcet demande à ne plus faire partie de la Commission qui est chargée d'examiner les propriétés nutritives de la gélatine.

M. Labbé écrit au nom de la compagnie hollandaise, propriétaire d'une fabrique de bouillon, pour solliciter un prompt rapport.

L'Académie procède au scrutin pour la nomination

d'un membre de la section d'économie rurale. 43 membres étaient présens; 42 prennent part à l'élection; M. Dutrochet réunit 28 suffrages; M. Michaud, 8; M. Girou de Buzareingue, 3.

MM. Huzard fils, Virey et Mathieu de Dombasle obtiennent chacun une voix. L'élection de M. Dutrochet sera soumise à l'approbation du Roi.

M. Auguste de Saint-Hilaire lit un rapport sur un Mémoire de M. Vallot, intitulé : Note sur plusieurs végétaux mentionnés par les voyageurs modernes qui ont parcouru l'Afrique centrale.

M. Reboul, correspondant, lit un Mémoire intitulé : Précis de quelques observations sur la structure des Pyrénées.

M. Sérullas donne lecture d'une note intitulée : Nouveau composé de brôme et de silicium ou brômure de silicium.

M. Cagniard de Latour lit un second Mémoire sur l'effet sonore produit par les solides de révolution qui tournent avec une grande vitesse, suivi d'une note sur la fronde musicale.

Séance du 3 octobre.

Le Ministre de la marine adresse un rapport de M. Savy Dumondiol, capitaine de frégate, sur la nouvelle île volcanique de la Méditerranée.

Des réclamations de MM. Lainé et Fontaine au sujet des assertions contraires à la gélatine présentées par M. Donné, et accompagnées d'échantillons de cette substance qu'ils fabriquent, sont renvoyées à la Commission déjà nommée pour cet objet.

M. Dublar demande qu'un rapport soit fait sur son multinégraphe.

M. Tanchou annonce avoir obtenu de nouveaux succès de sa méthode lithotritique. Sa lettre, conformément à sa demande, est renvoyée à la future Commission des prix Monthyon.

M. Penzold envoie la description d'une machine astronomique.

M. Martini, curé à Cues, en Prusse, adresse un extrait traduit en latin, d'après l'arabe d'Almanzor, sur le choléra morbus. Cet écrit est renvoyé à la Commission du choléra.

M. Desimencourt, géographe, adresse la notice d'un instrument intitulé *longitudinaire*.

Une lettre adressée à M. Larrey par M. Guyon, l'un des médecins envoyés à Varsovie, où il rend compte des mouvemens irréguliers des muscles dans les corps des cholériques après la mort, est renvoyée à la Commission du choléra.

M. Larrey lit un Mémoire sur la cure radicale de l'hydrocèle.

M. Girard lit des recherches sur l'établissement des bains publics à Paris.

M. Pouillet lit un Mémoire sur les phénomènes thermo-électriques.

L'Académie se forme en comité secret. La section de physique présente pour la place vacante à l'École polytechnique par la démission de M. Pouillet, MM. Despretz et de Monferand sur la même ligne, et Lechevalier.

Sur la lecture d'une lettre de M. Thiébaud de Bernaux, l'Académie arrête qu'il lui sera répondu qu'elle n'a rien entendu de contraire à son honneur, et que les calomnies dont il se plaint n'ont point eu lieu dans son sein.

Séance du 10 *octobre.*

M. Geoffroy Saint-Hilaire présente de la part de M. Morrer une nouvelle rédaction du Mémoire de ce naturaliste intitulé : Essais pour déterminer l'influence qu'exerce la lumière sur la manifestation et les développemens des êtres organisés dont l'origine avait été attribuée à la génération directe, spontanée ou équivoque.

M. de Humboldt fait la présentation et donne des analyses verbales des ouvrages suivans :

Mémoire sur le retour de la comète à courte période (de 3 ans). Ce Mémoire de M. Enke renferme des recherches étendues sur le *fluide résistant*.

Sur la masse de Jupiter, etc. La comète d'Enke sera dans le périhélie le 4 mai 1832.

Mémoire de M. Théophile Riess de Berlin, sur les variations de l'intensité magnétique. Variations régulières et sujettes à des perturbations qui précèdent ou accompagnent les aurores boréales. M. Riess n'a pu mesurer que les variations de la force horizontale, mais la découverte de la variation de l'inclinaison faite par M. Arago offre les moyens de réduire l'intensité apparente en intensité vraie.

Mémoire de M. Dove, professeur de physique à Berlin, sur les causes des variations horaires du baromètre, et de l'influence de la tension des vapeurs aqueuses sur les oscillations atmosphériques.

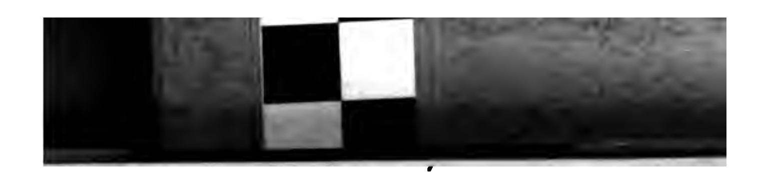
Mémoire de M. Boussingault sur le goître (ce Mémoire a déjà paru dans les Annales).

M. de Humboldt ajoute à ces communications de nombreuses observations d'intensité lumineuse et de colorations faites dans l'est de l'Asie, à Irkutsk, le 12 août, aux États-Unis, entre le 15 et le 20 août, et à Berlin, du 24 au 27 août. Ces phénomènes, dit-il, vus du N. O. au S. O., jusqu'à 45° de hauteur, offrant soit une belle couleur pourprée, soit une clarté à l'aide de laquelle on pouvait lire jusqu'après minuit, paraissent l'effet de réfractions extraordinaires et des inflexions des rayons solaires causées par un état particulier de densité des hautes couches de l'atmosphère.

M. de Humboldt finit par l'extrait d'un Mémoire de M. Hofman, géologue très-distingué de Berlin, sur le nouveau volcan de Nérita, sur les obsidiennes de l'île Pantellaria et sur les tremblemens de terre qui ont précédé en Sicile le soulèvement du volcan.

M. de Livier écrit pour inviter l'Académie à faire connaître le plus tôt possible le résultat de ses recherches sur les propriétés nutritives de la gélatine. Plusieurs sociétés philantropiques, en attendant ce rapport, ont suspendu l'achat qu'elles avaient le projet de faire des appareils propres à la confection des soupes économiques.

M. Enke annonce l'envoi de *quatre feuilles des cartes*



miques de l'Académie de Berlin, accompagnées
cahiers formant les catalogues.
Aimé adresse à l'Académie l'explication des phé-
es de vision qui se présentent quand deux ou un
and nombre de corps se meuvent les uns devant
res.
Azaïs adresse un nouvel exemplaire de sa bro-
intitulée : De la constitution sociale aujourd'hui
able au Peuple français, augmentée d'un appen-
anuscrit relatif à la constitution de la pairie.
Leymerie adresse une protestation contre la loi
re.
cadémie ordonne le dépôt au secrétariat d'un pa-
cheté sur un nouvel instrument lithotritique par
oy d'Étiolle.
Sérullas lit une note sur une combinaison d'hy-
e phosphoré et de brômure de silicium.
Girard continue la lecture de son Mémoire sur les
semens de bains publics à Paris.
cadémie se forme en comité secret. La section de
ique présente les candidats suivans pour la place
e dans son sein :
M. Hachette.
Au même rang, MM. Poncelet et Gambey.
M. Marestier.
M. Cagniard Latour.
Coriolis.
travaux de ces candidats sont exposés et discutés.
tion aura lieu à la prochaine séance.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	763,18	+ 4,0	82	762,43	+ 9,0	80	760,6[illegible]	+11,4	76	760,05	+ 6,2	85	+11,4	+ 2,0	Nuageux, brouillard.	S. S. E.
2	756,16	+ 9,0	85	755,02	+13,8	82	753,12	+14,0	84	753,70	+11,3	86	+14,8	+ 6,8	Couvert.	S.
3	750,00	+11,2	80	749,23	+13,0	68	747,22	+13,0	60	748,1[illegible]	+ 8,0	82	+13,0	+ 8,0	Nuageux.	S. O.
4	754,23	+ 4,5	80	755,10	+ 8,1	70	755,3[illegible]	+ 9,6	64	756,15	+ 5,8	76	+ 9,6	+ 2,8	Nuageux.	O.
5	752,20	+ 5,5	82	750,17	+ 7,2	84	747,18	+ 8,5	84	746,45	+12,0	66	+12,0	+ 4,2	Pluie continuelle.	S.
6	751,60	+ 8,5	86	750,09	+ 9,5	88	747,85	+11,3	85	747,88	+14,5	85	+14,5	+ 7,2	Pluie abondante.	S. S. O.
7	748,54	+13,0	80	75[illegible],70	+13,5	72	751,50	+12,5	64	753,00	+ 8,2	72	+13,5	+ 7,5	Nuageux.	O.
8	754,84	+ 7,3	80	755,70	+11,0	70	756,15	+11,3	65	758,30	+ 7,0	75	+11,3	+ 5,3	Nuages clairs.	S. O.
9	761,65	+ 3,7	85	762,10	+ 9,0	70	762,70	+ 9,5	72	765,00	+ 6,2	85	+10,5	+ 2,5	Vapereux, brouill.	S. O.
10	768,84	+ 3,8	88	768,80	+ 5,3	88	768,40	+ 6,0	88	768,37	+ 5,8	88	+ 6,0	+ 2,0	Couvert, brouillard.	O.
11	765,44	+ 8,2	88	765,16	+11,0	86	764,75	+11,5	87	765,55	+10,2	88	+11,5	+ 7,0	Pluie.	O. S. O.
12	765,66	+11,0	90	766,27	+12,5	84	766,22	+12,5	84	766,15	+11,0	86	+12,8	+10,5	Couvert, brouillard.	O.
13	760,46	+ 9,7	75	758,80	+ 9,6	76	757,20	+ 9,7	72	758,20	+ 6,2	76	+ 9,7	+ 5,[illegible]	Couvert, brouillard.	S. O.
14	761,00	+ 3,0	75	760,00	+ 6,5	6[illegible]	757,80	+ 6,0	58	752,00	+ 5,2	70	+ 6,5	+ 2,2	Nuageux.	O.
15	746,40	+ 6,0	78	745,10	+ 9,7	74	744,70	+ 5,0	80	744,00	+ 3,7	80	+ 9,7	+ 3,7	Nuageux.	S. O.
16	743,70	+ 3,0	82	743,94	+ 5,3	74	745,05	+ 3,8	75	747,11	+ 2,3	80	+ 5,3	+ 2,0	Très-nuageux.	O.
17	749,86	+ 3,5	78	749,94	+ 6,0	7[illegible]	748,97	+ 6,5	72	748,83	+ 2,7	76	+ 6,5	+ 2,[illegible]	Nuageux.	S. O.
18	747,85	+ 0,8	86	749,54	+ 4,5	80	752,55	+ 5,0	64	755,78	+ 0,3	72	+ 5,3	+ 0,3	Nuageux.	N. O.
19	750,64	+ 3,7	80	748,17	+ 5,7	84	747,58	+ 7,5	86	750,60	+ 6,0	86	+ 7,5	+ 3,0	Pluie, brouillard.	S. O.
20	755,03	+ 5,0	87	755,76	+ 7,3	74	756,68	+ 6,0	70	758,40	+ 5,3	84	+ 7,3	+ 4,3	Quelques éclaircies.	O. S. O.
21	755,00	+10,0	84	756,13	+12,2	78	756,72	+13,2	78	759,15	+12,3	85	+13,2	+ 7,5	Pluie.	S. O.
22	760,45	+11,0	78	76[illegible],28	+13,0	75	759,92	+13,0	72	760,78	+12,3	84	+13,0	+10,5	Couvert.	S. O.
23	761,60	+11,0	76	761,28	+12,2	72	760,68	+12,0	70	760,90	+10,5	74	+14,[illegible]	+10,5	Couvert.	O.
24	761,32	+ 8,0	76	761,18	+ 9,9	74	760,40	+11,0	74	760,74	+ 4,8	80	+11,[illegible]	+ 4,8	Nuageux.	S. O.
25	760,36	+ 6,2	80	760,13	+ 7,7	76	759,57	+ 7,5	76	758,70	+ 5,6	80	+ 7,7	+ 5,2	Couvert.	S. O.
26	756,20	+ 7,5	84	756,04	+ 9,8	85	756,30	+10,8	78	757,78	+10,0	84	+11,3	+ 6,2	Pluie fine.	S. O.
27	763,30	+ 0,1	70	764,10	+ 1,0	66	764,22	+ 1,7	62	764,97	+ 1,0	70	+ 1,7	− 1,2	Nuageux.	N. E.
28	767,44	− 2,5	72	767,60	+ 1,3	72	767,40	+ 0,0	62	769,04	− 2,5	62	+ 0,0	− 2,8	Très-nuageux.	N. E.
29	769,53	− 1,0	62	769,54	+ 0,2	58	769,10	+ 0,2	52	768,70	− 1,0	56	+ 0,5	− 1,2	Nuageux.	N. E.
30	766,14	− 1,5	66	765,83	+ 0,3	65	764,20	+ 1,0	66	760,74	− 0,9	70	+ 1,0	− 3,1	Couvert, brouillard.	N. E.
1	756,12	+ 7,0	83	755,93	+ 9,9	77	755,01	+10,7	74	755,71	+ 8,5	82	+11,7	+ 4,8	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	754,40	+ 5,4	81	754,27	+ 7,8	76	754,15	+ 7,4	75	754,66	+ 5,3	80	+ 8,2	+ 4,1	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 8,860
3	762,12	+ 4,9	75	762,21	+ 6,5	72	761,85	+ 7,0	69	762,15	+ 5,2	75	+ 7,2	+ 3,6	Moyenn. du 21 au 30.	Terrasse, 7,650
	757,55	+ 5,8	80	757,47	+ 8,1	75	757,00	+ 8,4	73	757,51	+ 6,3	79	+ 9,0	+ 4,2	Moyennes du mois,	+6,6.

Considérations *générales sur les Décompositions électro-chimiques et la Réduction de l'oxide de fer, de la zircone et de la magnésie, à l'aide de forces électriques peu énergiques;*

Par M. Becquerel.

Chap. Ier. *De l'action de la pile sur les dissolutions salines.*

Lorsque l'on réfléchit aux réactions chimiques qui ont lieu continuellement dans les organes des animaux et des végétaux, n'est-on pas conduit à admettre que la vitalité développe des forces particulières, électriques ou non, qui, faibles en apparence, produisent néanmoins des effets que l'on ne peut obtenir qu'avec des affinités d'une certaine intensité. L'acide carbonique, par exemple, qui joue un si grand rôle dans les phénomènes de la végétation, après avoir été absorbé par le parenchyme, les racines, les feuilles et la jeune écorce, est décomposé dans ces dernières par l'action de la végétation et de la lumière solaire; l'oxigène est rejeté en partie dans l'air, et le carbone reste dans les plantes, où il concourt à leur accroissement. L'affinité de l'oxigène pour le carbone, qui est une des plus considérables que l'on connaisse, est cependant ici vaincue par des forces inconnues auxquelles on ne peut guère supposer une grande énergie, à moins de les rapporter à des forces chimiques agissant à l'état naissant. Nous ne pouvons donc expli-

quer encore les phénomènes de la vitalité; mais il y a des chances pour y parvenir, en essayant de produire sur des composés inorganiques de grands effets chimiques avec des forces électriques faibles, qui sont si répandues dans la nature. Si l'on n'y parvient pas, on a du moins l'espoir que de la comparaison des effets observés, résulteront quelques vérités utiles à la solution de l'une des plus grandes question de la philosophie naturelle.

Les expériences sur la décomposition des sels et des oxides par la pile ont été faites jusqu'ici dans une seule direction, car l'on s'est borné à soumettre ces corps à l'action de piles de plus en plus fortes pour séparer leurs parties constituantes, sans chercher ce qui se passe quand on opère avec des piles d'une faible intensité; or ce dernier mode, quand il est employé convenablement, est capable de produire de grands effets. C'est là le principe qui m'a servi de point de départ dans le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Je rappellerai d'abord les principales observations qui ont été faites sur les décompositions électro-chimiques. Aussitôt après la découverte de la décomposition de l'eau par Nicolson et Carlisle, MM. Berzelius et Hissinger observèrent le transport des acides et des bases dans les dissolutions salines. Davy ajouta à ces deux faits capitaux une foule de découvertes importantes qui l'ont fait regarder avec raison comme l'un des premiers fondateurs de l'électro-chimie; mais les principes qu'il en a déduits éprouvent, dans certaines circonstances, des modifications qui produisent des effets particuliers auxquels il n'a pas fait attention.

Parmi les nombreuses et belles observations dont la

science est redevable à cet illustre physicien, on remarque particulièrement celles qui suivent : 1° lorsque l'on soumet à l'action d'une pile composée d'un certain nombre d'élémens un mélange de plusieurs dissolutions salines, l'oxigène et les acides se rendent toujours au pôle positif, l'hydrogène et les bases au pôle négatif; 2° la tendance des acides et des bases pour se rendre à leurs pôles respectifs est telle, que lorsqu'ils sont placés, les premiers du côté négatif, et les seconds du côté positif, ils sont transportés, par l'effet du courant, dans les vases opposés; 3° lorsque l'acide rencontre sur son passage une base avec laquelle il forme un sel insoluble, la combinaison s'effectue et se précipite; 4° quand les vases qui contiennent les dissolutions sont formés de substances renfermant des acides ou des alcalis, ces derniers sont enlevés et transportés à leurs pôles respectifs. Ces résultats, et d'autres que je ne crois pas nécessaire de rappeler, sont exacts dans les circonstances où Davy a opéré, mais cessent de l'être dans celles que je ferai connaître.

On croit généralement qu'à l'instant où une dissolution est soumise à l'action de la pile, les élémens de chacune de ses molécules se polarisent de telle manière que ceux qui sont positifs se tournent vers le pôle négatif, et ceux qui sont négatifs vers le pôle positif, comme le font un grand nombre de petits barreaux aimantés placés dans la sphère d'activité d'un fort aimant. La pile continuant à fonctionner, et l'action qu'elle exerce sur les molécules l'emportant sur celle des affinités, l'élément positif de l'une d'elles, qui s'était tourné vers l'élément négatif de la molécule contiguë, se porte par une

demi-conversion vers l'élément négatif de la molécule voisine de celle-ci, et arrive ainsi au pôle positif en passant d'un élément à un autre, tandis que l'élément négatif correspondant se porte vers le pôle positif par une suite de mouvemens analogues. Cette théorie admet donc comme base fondamentale que, dans les décompositions électro-chimiques, les élémens des corps ne cheminent vers leurs pôles respectifs qu'autant qu'ils rencontrent sur leur passage, dans le liquide intermédiaire, des corps avec lesquels ils forment momentanément des combinaisons solubles; condition indispensable pour que la chaîne électrique ne soit pas interrompue. Voyons quelques applications de ce principe.

Prenons d'abord deux tubes remplis dans leurs parties inférieures d'argile très-pure légèrement humectée, pour que les dissolutions placées dans les parties supérieures ne puissent s'échapper, et plongeons-les, à moitié, dans un vase d'eau. Le premier, que nous appellerons tube positif, parce qu'il communique, au moyen d'une lame de platine, avec le pôle positif d'une pile, est rempli d'une dissolution de nitrate de cuivre, et le second, que nous appellerons par une raison semblable tube négatif, d'eau rendue conductrice par l'addition d'une petite quantité de sel. Aussitôt que l'appareil commence à fonctionner, l'eau est décomposée, l'oxigène et l'hydrogène sont transportés à leurs pôles respectifs, tandis que le nitrate de cuivre n'éprouve aucune décomposition. Comment, en effet, l'oxide de cuivre serait-il transporté du pôle positif au pôle négatif en traversant une certaine étendue d'eau, quand ce liquide ne peut lui fournir les élémens néces-

saires pour former un composé soluble, condition sans laquelle le transport ne saurait avoir lieu, surtout quand on emploie une pile d'une intensité peu considérable. Celle dont j'ai fait usage était formée de trente élémens d'un décimètre carré, et chargée avec une dissolution légère de sel marin renfermant un centième d'acide sulfurique. En opérant d'une manière inverse, c'est-à-dire en mettant la lame positive dans l'eau et la lame négative dans le nitrate de cuivre, la décomposition de ce dernier s'opère sans difficulté, attendu que l'acide nitrique peut se rendre au pôle positif en prenant pour véhicule l'eau ou tout autre corps qui s'y trouve dissout.

Si l'on substitue au nitrate de cuivre, qui se trouve dans le tube positif, un sel à base alcaline, la décompotion s'effectue dans l'un et l'autre cas, parce que l'alcali forme un composé soluble avec l'eau.

Les expériences suivantes feront connaître certaines conditions qui s'opposent aux décompositions immédiates des sels.

Si l'on verse dans le tube négatif une dissolution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une dissolution de nitrate de potasse, l'acide nitrique est mis à nu dans ce dernier, la potasse, en se rendant dans le tube négatif, réagit sur le sulfate de cuivre, en chasse une portion de l'oxide de cuivre, qui est réduit immédiatement par l'hydrogène, et donne naissance à un double sulfate de cuivre et de potasse qui cristallise sur les parois du tube. Tant qu'il reste du sulfate de cuivre simple à décomposer, et qu'il y a une quantité suffisante de nitrate de potasse dans le tube positif, l'acide sulfurique n'est pas transporté dans le tube positif. Mais aussitôt que le double

sulfate commence à être décomposé, sa présence dans ce tube y est rendue sensible par le nitrate de baryte.

Mettons dans le tube positif, ainsi que dans le bocal intermédiaire, une dissolution de nitrate de potasse, et dans le tube négatif une dissolution saturée à parties égales de nitrate et de sulfate de cuivre, ces deux sels seront décomposés, mais successivement et à des époques assez éloignées. Voici la marche de l'opération telle que l'expérience l'indique : du cuivre est réduit sur la lame négative, de la potasse passe dans le tube négatif et s'y combine avec une portion de l'acide sulfurique ; de l'acide nitrique devient libre dans le tube positif, où aucun réactif ne peut y reconnaître la présence de l'acide sulfurique. Ce résultat nous indique de suite que le nitrate de potasse d'une part, et celui de cuivre de l'autre, sont décomposés avec transport de leurs élémens, tandis que le sulfate de cuivre l'est par les actions combinées de la pile et de la potasse, sans qu'il y ait transport de son acide au pôle positif, mais alors il y a formation d'un double sel. Ce dernier mode de décomposition joue un grand rôle dans la formation des composés électro-chimiques.

Aussitôt que la décomposition des nitrates est terminée, commence alors celle du double sulfate de cuivre et de potasse qui s'est formé dans le tube négatif. A la fin de l'opération, toutes les bases sont d'un côté et les oxides de l'autre ; mais, je le répète, ce résultat ne s'obtient qu'après un temps assez long, qui dépend de l'intensité de la pile, parce que le double sel qui est peu soluble oppose une assez grande résistance à l'action décomposante de la pile. On se rend facilement compte de ces

différens effets : la décomposition doit commencer par les nitrates de potasse et de cuivre, attendu que l'acide nitrique, quoique combiné avec deux bases différentes, se trouve placé d'une manière continue de l'un à l'autre tube, circonstance favorable pour que celui qui est dans le tube négatif soit transporté dans l'autre. L'acide sulfurique ne se trouvant pas placé aussi favorablement, le sulfate n'est pas d'abord décomposé; la potasse, aussitôt qu'elle est arrivée dans le tube négatif, y exerce son action sur les dissolutions qui s'y trouvent; elle décompose donc une portion du sulfate de cuivre et forme du sulfate de potasse qui, en se combinant avec du sulfate de cuivre, donne naissance à un double sulfate peu soluble, qui se dépose en petits cristaux sur les parois du tube. L'oxide de cuivre, chassé par la potasse, est réduit immédiatement par l'hydrogène qui se trouve à l'état naissant.

Les quantités relatives des sels apportent naturellement des modifications dans les divers résultats que je viens de rapporter. Il faut souvent plusieurs jours pour que ces diverses opérations s'effectuent, ce qui permet de mettre ce temps à profit pour obtenir des effets que ne peuvent donner les piles les plus énergiques.

A l'aide des observations précédentes, on pourra, je crois, résoudre cette question : un mélange de plusieurs dissolutions salines étant donné, en opérer successivement la décomposition avec la pile de manière que tel ou tel acide soit seul transporté d'abord dans le tube positif. Pour fixer les idées, je prends une dissolution qui renferme un sulfate, un chlorure et un nitrate métalliques; voyons comment il faudra disposer l'appareil pour que l'acide sulfurique soit d'abord seul transporté au

pôle positif : on versera la dissolution des trois sels dans le tube négatif, et l'on mettra une dissolution de sulfate alcalin dans le vase intermédiaire, ainsi que dans le tube négatif et dans l'argile qui remplit les parties inférieures des tubes ; puis l'on fera plonger, comme à l'ordinaire, dans chaque dissolution, une lame de platine, en communication avec l'un des pôles de la pile. Le sulfate alcalin sera d'abord décomposé, ainsi que le sulfate de cuivre et l'alcali, en se rendant dans le tube négatif, réagira sur les autres sels dont il opérera la décomposition. Si cette réaction donne lieu à la formation de sels doubles peu solubles, il est peu probable alors que les acides ne seront pas transportés immédiatement dans le tube positif.

Chap. II. *De la décomposition des sels avec réduction immédiate de leurs bases.*

On sait que tous les sels peuvent être décomposés par la pile, pourvu qu'ils soient huméctés ou dissous ; l'oxide ou le métal se rassemble toujours au pôle négatif, et l'acide au pôle positif, quand il n'est pas lui-même décomposé. Lorsque l'on veut opérer la réduction des oxides alcalins, il faut se servir de l'affinité du mercure pour les métaux d'où ils dérivent, comme l'a fait Davy. On a trouvé qu'en employant deux piles de cent paires, les dissolutions de manganèse, de zinc, de fer, d'étain, d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, de cuivre, de plomb, de mercure, d'argent, d'or et de platine, laissent précipiter en quelques minutes une certaine quantité de métal réduit sur le fil négatif. Les dissolu-

tions de titane, nickel, cobalt, urane et chrôme n'offrent pas de traces bien sensibles de réduction.

Guidé par des vues théoriques et surtout par l'observation de divers phénomènes naturels, j'ai pensé qu'il n'était pas toujours nécessaire d'employer les appareils les plus énergiques pour obtenir les plus grands effets de décomposition, et que l'on pourrait arriver au même but, et même aller au-delà, en joignant l'action de certaines affinités à celle de courans peu énergiques.

J'ai montré précédemment que plusieurs causes peuvent concourir à la décomposition de certains sels métalliques dans des appareils convenablement disposés; l'action de la pile, et la réaction de l'alcali ou de l'oxide, qui est transporté dans le tube négatif, sur le sel qui s'y trouve, lesquelles concourent, avec celle de l'hydrogène à l'état naissant, à la réduction de la base.

D'un autre côté, la présence de l'eau étant souvent un obstacle à la décomposition des sels, surtout quand l'oxigène de l'eau a moins d'affinité pour l'hydrogène que n'en a le même gaz pour le métal, d'où dérive l'oxide, l'eau est alors seule décomposée; il faut alors opérer sur des dissolutions très-concentrées et quelquefois sur les oxides eux-mêmes légèrement humectés. Ces précautions ne suffisent pas encore lorsqu'il s'agit surtout de réduire les oxides les plus réfractaires; on a recours, dans ce cas, à plusieurs moyens que je vais indiquer.

On conçoit parfaitement que le gaz hydrogène en arrivant au pôle négatif, doit y exercer une puissance réductive d'autant plus énergique, qu'il reste plus longtemps à l'état de gaz naissant, car cet état est le plus favorable possible aux actions chimiques. Mais comment

peut-on remplir cette condition? J'ai pensé que plus le courant est rapide, plus le dégagement de gaz est rapide aussi, et moins il est probable qu'il reste de temps à l'état naissant; mais aussi, moins le courant est rapide, moins la pile agit avec force. Du balancement de ces deux forces résultera peut-être un maximum d'effet qu'il est impossible de déterminer à priori, mais que l'on obtiendra après quelques essais; si cela ne suffit pas, il faudra encore employer l'affinité d'un métal facilement réductible pour celui de l'oxide que l'on veut réduire. Je vais faire usage de ces principes pour retirer immédiatement de leurs dissolutions le fer, le zirconium, le glucium, le magnésium, et même faire cristalliser ces métaux.

De la réduction de l'oxide de fer.

Lorsque l'on soumet à l'action d'une pile de cent élémens une dissolution de proto-sulfate ou de proto-chlorure de fer, dans laquelle plongent deux lames de platine en communication chacune avec l'un de ses pôles, il se dépose en quelques minutes sur la lame négative du fer en petits grains, qui ne tarde pas à s'oxider s'il est en contact avec l'air. J'ai cherché s'il n'était pas possible de réduire immédiatement le fer de ses dissolutions en employant une tension électrique très-faible, telle que celle qui est donnée avec une pile composée de cinq ou six élémens, faiblement chargée, et même d'un seul élément. Pour faire cette expérience, reprenons l'appareil des deux tubes décrit plus haut; versons dans le tube négatif une dissolution de proto-chlorure de fer, et dans l'autre une dissolution de chlorure de sodium, et réglons l'action de

la pile pour que le dégagement des gaz soit à peine sensible. La soude et l'hydrogène en se rendant dans le tube négatif y opèrent les changemens suivans : l'alcali en se combinant avec une portion de l'acide sulfurique, donnera naissance à un double sulfate de fer et de soude, tandis que l'hydrogène en réagissant sur l'oxide à l'instant où il est précipité, détermine sa réduction. Le fer se dépose sur la lame négative, tantôt sous la forme d'une couche composée de très-petits cristaux qui lui donnent un aspect chatoyant, tantôt sous celle d'un métal coulé, quand l'action surtout a été très-lente; tantôt sous celle de tubercules arrondis, plus ou moins cristallins; dans les cas où la lame est recouverte symétriquement de petits cristaux, elle possède la polarité magnétique qui, en raison de la pureté du fer, ne peut être attribuée qu'à la solution de continuité existant entre toutes les particules. Dans l'acier, le carbone interposé entre les molécules s'oppose à la recomposition des deux fluides dégagés pendant l'aimantation. Il paraît que la solution de continuité produit le même effet dans le fer réduit. Le proto-chlorure fournit la plupart du temps un précipité uniforme sur toute la lame, tandis que le proto-sulfate donne naissance assez ordinairement à des petits tubercules qui s'oxident assez rapidement à l'air, tant sont ténues les parties qui les composent; il arrive souvent que tout le métal s'oxide quand on fait sécher la lame. Lorsque l'on veut opérer la réduction de l'oxide de fer avec un ou deux élémens, il faut modifier le procédé ci-dessus. On remplace la lame de platine qui se trouve dans le chlorure de sodium par une lame de zinc, pour que la réaction chimique

de ce métal facilite la décomposition du sel. Vingt-quatre heures après, on commence à apercevoir du fer sur la lame de platine.

De la réduction de la zircone.

La réduction de la zircone est assez facile avec une dissolution très-concentrée d'hydrochlorate de zircone qui renferme une petite quantité de fer ; le mode d'expérimentation est le même que celui pour obtenir le fer. On verse dans le tube négatif une dissolution de cet hydrochlorate, et dans le tube positif une dissolution de chlorure de sodium, puis l'on soumet le tout à l'action d'une pile composée de quelques élémens, et chargée depuis deux jours avec une dissolution légère de sel marin, pour que son effet soit très-affaibli. La lame négative prend peu à peu une teinte grisâtre, et vingt-quatre heures après, on commence à apercevoir des lamelles carrées d'un gris d'acier très-brillant, qui augmentent successivement d'étendue jusqu'à avoir un demi-millimètre de côté. Ces lamelles n'éprouvent dans la dissolution aucun changement tant qu'elles sont sous l'influence de la pile ; mais aussitôt qu'on les en retire, elles se décomposent peu à peu à l'air et dans l'eau en laissant dégager de l'hydrogène. Les premières lamelles déposées sont composées d'un alliage de fer et de zirconium, comme on peut le voir en les traitant par un acide ; tandis que les dernières ne paraissent être formées que de zirconium presque pur, car, en les laissant à l'air, le produit de leur décomposition est d'un blanc éclatant. Il est impossible par

[redacted]

ce procédé de retirer le zirconium de l'hydrochlorate pur de zircone, il faut absolument y ajouter une petite quantité d'oxide de fer.

Le zirconium préparé par le procédé de Wohler se présente sous la forme d'une poudre noire qui acquiert un brillant gris de fer quand on la passe sous le brunissoir. Il n'est point attaqué à la température ordinaire par les acides sulfurique et hydrochlorique concentrés, tandis que celui obtenu par la voie humide s'oxide dans l'eau et à l'air à la température ordinaire. Cette différence tient à ce que l'alliage de fer et de zirconium forme une pile dont les élémens réagissent sur l'oxigène avec plus d'énergie que s'ils étaient séparés. Quant au zirconium presque pur, il est probable que la très-petite quantité de fer qu'il renferme suffit également pour le rendre plus altérable. Les cristaux s'étendent facilement sous le marteau, et les surfaces mises à nu ont un brillant métallique qui s'altère promptement.

Pour conserver l'alliage de zirconium et de fer et le zirconium cristallisés, il faut faire dessécher la lame de platine sur laquelle sont déposés les cristaux, dans une cloche vide d'air où se trouve du chlorure de calcium; puis mettre rapidement cette lame dans un tube de verre bien sec, au fond duquel se trouve du potassium, et fermer l'ouverture à la lampe. Quand ces opérations sont exécutées promptement, les cristaux conservent leur éclat métallique. Si l'on plaçait la lame dans du naphte immédiatement après l'avoir retirée de la dissolution, la petite couche de liquide qui est adhérente à sa surface suffirait pour décomposer les cristaux; il faut donc préalablement les faire dessécher dans le vide.

Je me suis assuré de plusieurs manières que les cristaux ne renferment pas de chlore, et ne peuvent être considérés comme des sous-chlorures.

Réduction de la glucine et de l'oxide de titane.

Les chlorures de glucium et de titane qui renferment du fer, soumis au même mode d'expérimentation que le chlorure de zirconium, donnent des résultats à peu près semblables à ce dernier : lames cristallines brillantes d'un gris de fer, s'oxidant à l'air, plus rapidement encore que celles de zirconium ; aussi les obtient-on en plus petite quantité et plus difficilement. Le mode de conservation est le même. Les chlorures parfaitement purs ne donnent lieu également à aucune réduction.

Réduction de la magnésie.

La réduction de la magnésie est beaucoup plus difficile à obtenir par l'électro-chimie que celle de la zircone. Davy, pour réduire la magnésie avec une pile composée de cent élémens, a suivi le même procédé qui lui avait servi pour les métaux des alcalis, c'est-à-dire qu'il a combiné immédiatement le magnésium avec le mercure ; mais lorsqu'il a voulu séparer les deux métaux, il a trouvé que le magnésium commençait à réduire le verre, avant que tout le mercure ne fût volatilisé ; dès-lors il n'a pu avoir le magnésium pur.

MM. Wohler et Bussy l'ont obtenu en traitant le chlorure de magnésium par le potassium à l'aide de la

chaleur. Ce métal, qui est d'un blanc argentin, n'éprouve d'altération de la part de l'air que lorsqu'il est humide ; aussi peut-on le conserver dans des tubes de verre secs, bien bouchés.

Voici la marche que j'ai suivie pour arriver à la réduction de la magnésie : lorsque l'on verse dans le tube négatif de l'appareil électro-chimique une dissolution concentrée de chlorure pur de magnésium, et dans le tube positif une dissolution de chlorure de sodium, et que l'on plonge ensuite, comme à l'ordinaire, dans chacune d'elles une lame de platine, en communication chacune avec l'un des pôles d'une pile composée d'une vingtaine d'élémens, et chargée avec une dissolution légère de sel marin, les deux chlorures sont décomposés sans qu'il y ait aucune apparence de réduction de la magnésie. Si l'on ajoute à la dissolution de chlorure de magnésium un dixième environ de son poids d'une dissolution de proto-chlorure de fer, ce dernier métal ne détermine pas la réduction de la magnésie, comme celle de la zircone, de la glucine ; il se dépose seulement sur la lame négative une substance noire dont je n'ai pas encore déterminé la nature, mais qui n'est pas du magnésium.

Si je m'en fusse tenu à ces deux essais, j'aurais regardé la réduction de la magnésie comme impossible ; mais habitué à varier sans cesse les expériences pour arriver au but que je me propose, je substituai au chlorure pur de magnésium un chlorure qui, ayant été préparé dans une bassine d'argent, renfermait du chlorure d'argent en état de combinaison, et dans des proportions que je n'ai pas déterminées malheureusement, parce que j'ignorais

les résultats auxquels je parviendrais. Il s'est d'abord formé sur la lame négative un dépôt gris, puis ensuite des tubercules de même couleur, et enfin des cristaux octaèdres d'un blanc argentin, possédant toutes les propriétés du magnésium. Ce dépôt gris est un alliage d'argent et de magnésium, et les tubercules paraissent être formés de magnésium dans un grand état de division, puisqu'ils acquièrent sous le brunissoir le brillant métallique, et qu'ils se dissolvent dans l'acide hydrochlorique. On voit donc que la présence de l'argent dans le chlorure de magnésium a déterminé la précipitation de ce dernier métal, et que l'opération une fois commencée, elle a continué, même quand tout l'argent a été précipité. Je dois faire remarquer que cette expérience a réussi cinq fois avec le même chlorure; chaque fois l'opération a été conduite de manière que le dégagement d'hydrogène était à peine sensible au pôle négatif.

Je ne donnerai pas d'autres exemples de réduction, parce qu'ils suffisent, je crois, pour établir ce principe, qu'avec des forces électriques peu intenses, aidées d'affinités chimiques, on peut produire les plus grands effets possibles de décomposition.

Avant de terminer ce mémoire, je présenterai quelques observations relatives au sujet qui y a été traité.

On est forcé souvent à faire des essais pour déterminer l'intensité du courant qui est nécessaire pour produire telle ou telle action chimique, parce que la science n'est pas assez avancée pour que l'on puisse obtenir à volonté des effets déterminés; mais rien n'est plus simple que de soumettre plusieurs dissolutions à l'action de courans égaux quand les dissolutions ont la même con-



ductibilité électrique : il suffit pour cela de plonger dans chacune d'elles une lame de platine, que l'on met en communication avec le même pôle d'une pile, tandis que le liquide qui est en rapport avec les deux dissolutions communique avec l'autre pôle. On peut, au moyen de ce procédé, diviser un courant en autant de courans partiels qu'il y a de dissolutions.

Je dois faire remarquer que plus les diamètres des tubes sont petits, plus l'action capillaire exercée par les liquides sur leurs parois et l'argile inférieur est considérable, et moins on a à craindre le déplacement des dissolutions, ce qui est de la plus haute importance dans les phénomènes électro-chimiques.

Sur *la Chaleur latente du Plomb et de l'Étain fondus; et sur une Propriété générale des alliages métalliques.*

Par M. Rudberg.

(Communiqué par l'auteur.)

Abstraction faite de l'intérêt général qu'aurait la détermination de la valeur numérique d'un élément aussi remarquable que la chaleur latente des corps, les recherches sur ce point sont devenues encore plus importantes depuis que MM. Dulong et Petit ont découvert que la

chaleur spécifique est dans un rapport simple avec les poids atomistiques. La question de savoir si une relation analogue n'existerait pas entre la chaleur latente et le poids atomistique se présente d'elle-même.

Le seul corps fluide dont on connaisse avec quelque certitude la chaleur latente, c'est l'eau. En résultat moyen, on a trouvé, par différentes expériences, qu'une partie de glace à 0°, pour être mise en état fluide sans changement de température, exige autant de chaleur qu'il en faudrait pour échauffer 75 parties d'eau depuis 0° jusqu'à 1° centés. Black, qui découvrit le premier la propriété générale des corps, savoir : qu'à leur passage de l'état solide à l'état liquide, ou de l'état liquide à l'état gazeux, ils absorbent une grande quantité de chaleur qui n'agit pas sur le thermomètre, avait aussi cherché à déterminer la chaleur latente de l'étain et de la cire. Il trouva qu'une partie d'étain fluide, en se solidifiant, dégage une quantité de chaleur suffisante pour échauffer 277,77 parties d'eau de 0° à 1°, et que la chaleur de fluidité de la cire produirait le même échauffement dans 97,22 parties d'eau. De ces résultats, le premier est tout-à-fait fautif, vu que la chaleur latente de l'étain fluide n'est que 13 au lieu de 277, ainsi vingt fois moins que ce qu'a trouvé Black.

La recherche que j'ai entreprise concerne la chaleur latente des métaux les plus fusibles et celle de leurs alliages. Quoique je me sois proposé de répéter avec des instrumens plus exacts toutes les expériences que j'ai faites sur cette matière, et espérant alors pouvoir déterminer avec plus de précision les valeurs numériques, je fais connaître, en attendant, quelques résultats préalables

qui, sous différens rapports, paraissent mériter l'attention.

Black s'est servi dans ses recherches de la méthode des mélanges. Il fit couler l'étain fluide dans l'eau, et chercha, d'après le maximum de température qu'obtenait l'eau, à déterminer la chaleur de l'étain. Cette méthode me paraît sujette à des erreurs bien graves; il est surtout difficile, sinon impossible, d'éviter que l'étain fluide n'ait pas une température élevée au-dessus de celle de sa liquéfaction. Soit Am la quantité de chaleur qu'un poids m de l'étain fluide dégagerait en se refroidissant jusqu'à la température de solidification, Lm sa chaleur latente, et Bm la quantité de chaleur qui s'en va pendant le refroidissement après la solidification jusqu'à la température du mélange, il est évident que la chaleur totale dégagée est

$$= m(A + B + L).$$

Supposant maintenant que toute cette quantité pourrait se calculer d'après la température acquise par la masse d'eau, ce qui cependant, à cause de la perte de chaleur occasionée par les vapeurs d'eau qui se forment, et à cause des erreurs bien reconnues d'ailleurs à la méthode des mélanges, ne paraît pas être possible, on aurait toutefois en mettant toute cette quantité $= S$,

$$L = \frac{S}{m} - A - B..$$

Par conséquent, pour avoir la valeur de L, il faudrait connaître celle de A et B. Mais comment apprécier

exactement ces valeurs ? Les recherches de MM. Dulong et Petit donnent bien avec toute précision la connaissance des chaleurs spécifiques de la plupart des corps simples aux basses températures, de même que pour quelques uns la variation de cette chaleur dans les hautes températures ; mais quant à la valeur précise de *A* et de *B*, on n'aurait jamais pour les corps qui n'ont pas été directement soumis à l'épreuve, qu'une valeur approximative, laquelle pourrait devenir assez fautive, parce que *c* désignant la chaleur spécifique à la température *t*, la valeur de *A*, de même que celle de *B*, est $= \int c.dt$, intégrale prise entre les limites des températures mentionnées. Cette difficulté suffit, sans en nommer d'autres, pour prouver que la méthode des mélanges n'est applicable, quand il s'agit de déterminer la chaleur latente dans les métaux fluides, dont la température de solidification est aussi élevée que celle de l'étain et du plomb.

La méthode dont je me suis servi est celle du refroidissement, et l'appareil dont je fis usage fut le suivant : un vase cubique en tôle de fer, de 8 pouces de dimension, fut placé dans un second vase de 10 pouces de hauteur et de 12 de largeur, de manière que la distance de l'un à l'autre fut partout de 2 pouces. L'espace entre les deux vases était rempli de neige pour soutenir pendant l'expérience la température du vase intérieur à zéro. Les parois de celui-ci étaient intérieurement couvertes de noir de fumée, pour leur donner la plus grande faculté absorbante. Le vase extérieur avait un couvercle divisé en deux parties, dont le dessus fut rempli de neige, et le dessous noirci de fumée. Au milieu du vase intérieur

était suspendu dans un anneau de fil de platine, tenu par quatre fils du même métal, un creuset en tôle mince; le couvercle, de même en tôle, qui fermait exactement ce creuset, avait une douille au milieu, fermée par un bouchon par lequel passait le tube d'un thermomètre divisé de cinq en cinq degrés jusqu'à 350°, et qui était placé de manière que sa boule fût justement au centre du creuset quand il se trouvait fermé. Le creuset et son couvercle furent extérieurement couverts de noir de fumée pour leur donner la plus grande force de rayonnement.

Le métal fondu ayant été versé dans le creuset suspendu, le couvercle fut instantanément placé avec son thermomètre soigneusement échauffé d'avance à la flamme d'esprit de vin, et les deux parties du couvercle du vase extérieur furent fermées autour du tube du thermomètre. Alors on commença à observer le temps du refroidissement de la masse métallique pour chaque dix degrés du thermomètre au moyen d'une montre à secondes. Connaissant ainsi le temps qu'il faut au thermomètre pour parcourir les dix degrés entre lesquels est située la température de solidification du métal, on peut, en le comparant avec le temps nécessaire pour le même refroidissement, lorsque le creuset est rempli de mercure, calculer la chaleur latente de l'autre métal, car le creuset se trouvant dans un espace soutenu invariablement à la température de 0°, et ayant toujours la même surface rayonnante, il faut, lorsque la différence entre la température du creuset et celle de l'espace est la même dans les deux cas, que les chaleurs dégagées par les métaux soient entre elles directement comme les temps correspondans de refroidissement, abstraction

faite de ce qu'il peut résulter de la diverse conductibilité des deux métaux.

La masse de mercure étant $= m$, sa chaleur spécifique dans le voisinage de la température de solidification de l'autre métal $= c$, sa perte de chaleur pendant le refroidissement des dix degrés dans ce voisinage sera $= 10\, mc$. L'autre métal perd non seulement sa chaleur latente, mais encore la chaleur qui s'échappe pendant l'abaissement des dix degrés ; par conséquent, sa masse étant $= M$, sa chaleur latente pour l'unité du poids $= L$, et sa chaleur spécifique au moment de la solidification $= C$, sa perte totale de chaleur sera $= M(L + 10\, C)$. En appelant ensuite, t, le temps de l'abaissement des dix degrés, lorsque le mercure remplit le creuset, et T le temps correspondant lorsque le creuset est rempli de l'autre métal, on aura :

$$M(L + 10\, C) : 10\, mc = T : t,$$

ou, si on veut tenir compte de la perte de chaleur du creuset même, sa masse étant $= \mu$, et sa chaleur spécifique $= c''$:

$$M(L + 10\, C) + 10\, \mu c'' : 10\,(mc + \mu c'') = T : t;$$

d'où :

$$L = \frac{10\,(mc + \mu c'')\, T}{Mt} - 10\left(C + \frac{\mu}{M}\, c''\right).$$

Cette formule n'est pourtant pas tout-à-fait exacte, parce que, même en omettant toute considération relative à la diverse conductibilité des métaux, la température s'abaisse continuellement pendant le temps t, le

creuset étant rempli de mercure, et qu'au contraire, quand l'autre métal remplit le creuset, la température reste invariable pendant la plus grande partie du temps T. Cependant lorsqu'il s'agit seulement des dix degrés de l'abaissement, les erreurs provenant de cette cause dans la valeur de L ne doivent pas devenir graves.

Parmi les quantités qui entrent dans la formule, m, M et T ont des valeurs si grandes que les petites erreurs commises en les déterminant ne peuvent être d'aucune influence appréciable. Le contraire a lieu relativement au temps t, qui, étant très-petit, ne se laisse déterminer que très-difficilement avec toute la précision nécessaire. Le temps T montant à plusieurs minutes, le temps t est de si peu de secondes, que l'erreur d'une demi-seconde dans sa valeur a plus d'influence qu'une erreur de plusieurs secondes dans la valeur de T. Or il y a deux circonstances qui peuvent rendre la valeur de t erronée, savoir : une fausse estimation des sous-divisions des secondes de la montre, et surtout la difficulté d'observer le moment où le sommet du mercure atteint dans le thermomètre le trait rayé par le diamant sur le tube de verre. Comme il est difficile, à cause de la grande vitesse avec laquelle le mercure descend, d'éviter la parallaxe en observant le thermomètre, on tombe ordinairement dans la dernière erreur. Pour cette raison, j'ai repris ces recherches de nouveau en me servant d'un thermomètre plus long et plus exactement divisé, et j'espère maintenant, ayant surtout employé une meilleure méthode d'observation, parvenir à une plus grande précision. Les valeurs numériques de la chaleur latente du plomb et de l'étain fondu, qui résultent des observations

que je vais rapporter à présent, ne doivent conséquemment être considérées que comme approximatives, étant peut-être fautives d'une ou deux unités dans les premières décimales.

Le tableau suivant contient le résultat moyen des observations. Le poids du mercure était = 421,16 gramm., celui du plomb = 372g,05, et celui de l'étain = 252g,97.

DEGRÉS du THERMOMÈTRE.	TEMPS de refroidissement pour chaque dix degrés du thermomètre centigrade.		
	LE MERCURE.	LE PLOMB.	L'ÉTAIN.
340°			
330	11"	12"	
320	12"	171"	
310	13"	16"5	
300	14"5	15"	
290	15"	15"	14"
280	16"	16"+	16"
270	18"—	17"—	17"+
260	19"+	17"5	19"
250	20"5	19"—	20"
240	21"	20"	22"
2[illegible]	24"	22"	23"+
220	24"5	23"+	560"
210	27"	26"	33"
200	28"5	27"	33"
190	32"5	31"	35"
180	36"+	34"	38"
170	39"		40"
160	39"		43"+
150	45"5		50"—
140	48"5		52"

Le temps T qu'exigea l'étain dont la solidification se

faisait à 228°, pour être refroidi de 236° à 220°, était ainsi = 560″, et le temps t correspondant pour le mercure = 24″5. En ne tenant pas compte de la perte de chaleur du creuset, qui ne pesait que quelques grammes, on a pour la valeur de L :

$$L = 10\,c\,\frac{mT}{Mt} - 10\,C.$$

Il reste par conséquent à déterminer les valeurs des quantités c et C. Pour la première, il est facile de la calculer d'après les expériences de MM. Dulong et Petit sur la chaleur spécifique du mercure, parce qu'elles donnent comme valeur moyenne entre 0° et 300° : 0,035, et entre 0° et 100° : 0,033. En désignant par τ la température, et en appelant K la valeur de l'intégrale $\int c.d\tau$, prise entre 0° et τ°, on aura approximativement :

$$K = A\tau + B\tau^2 ;$$

ou, d'après les données précédentes :

$$K = 0,032\,\tau + 0,00001\,\tau^2.$$

D'où τ étant = 230°, K devient = 7,869 ; et τ étant = 220°, K = 7,524, et ainsi la différence $10\,c$ = 0,365.

Quant à la chaleur spécifique de l'étain dans le voisinage de sa température de solidification, elle n'est pas connue ; mais lorsque, d'après les déterminations de M. Dulong, elle est, aux températures basses, = 0,0514,

on pourrait supposer, comme approchant de la vérité, qu'elle augmente avec les températures dans le même rapport que celle du mercure, quoique de cette manière, à cause de la grande contraction de l'étain quand il se solidifie, on doive avoir une valeur probablement trop petite. La valeur de C devient $= 0{,}0586$. Les valeurs ainsi trouvées étant substituées dans la valeur de L, on obtient :

$$L = 13{,}314,$$

c'est-à-dire *une partie de l'étain fluide contient autant de chaleur latente qu'il en faudrait pour élever* 13,314 *parties d'eau depuis* 0° *jusqu'à* 1°.

Pour le plomb, qui se solidifie à 325°, M est $= 372^g{,}05$, $T = 171''$, et le temps correspondant du refroidissement du mercure, ou $t = 12''$. Si l'on calcule maintenant la valeur de K, on trouve, τ étant $= 330°$, $K = 11{,}649$, et τ étant $= 320°$, $K = 11{,}264$; ainsi la différence est $= 0{,}385$. Par un calcul analogue à celui qu'on vient de faire pour l'étain, on trouve que la chaleur spécifique du plomb dans les basses températures étant $= 0{,}0293$, celle du plomb, dans les environs de 325°, est $= 0{,}0352$. Au moyen de ces valeurs on obtient enfin :

$$L = 5{,}858;$$

c'est-à-dire *une partie de plomb fluide contient une telle quantité de chaleur, qu'elle suffirait pour élever* 5,858 *parties d'eau de* 0° *à* 1°.

En réunissant les résultats, on obtient le tableau suivant :

	CHALEUR LATENTE	
	ABSOLUE.	RELATIVE.
L'eau	75,000	1,0000
L'étain	13,314	0,1775
Le plomb	5,858	0,0781

Dans la troisième colonne, la chaleur latente de l'eau est prise pour unité.

Comme il est déjà dit plus haut, ces valeurs ne peuvent être considérées que comme approximatives. Elles sont probablement un peu trop grandes. Mais cependant on peut en conclure que les chaleurs latentes ne sont pas, comme les chaleurs spécifiques, dans un rapport simple avec les poids atomistiques.

Après avoir ainsi déterminé la chaleur latente de l'étain et du plomb, et ne pouvant appliquer la même méthode aux autres métaux qui se liquéfient à des températures plus hautes que celle de l'ébullition du mercure, je me proposais de chercher s'il n'existerait pas une relation simple entre la chaleur latente d'un alliage et celle des métaux qui le composent; de sorte que, connaissant la chaleur latente d'un alliage et sa composition, ainsi que la chaleur latente d'un des métaux, on pût calculer celle de l'autre, qui, à cause de la haute température de liquéfaction de ce métal, ne saurait être trouvée par la méthode précédente. Mais, en faisant le premier essai avec les alliages du plomb et de l'étain, j'observai que le thermomètre devenait en général deux

fois stationnaire, s'arrêtant une fois à un point commun à tous les alliages de cette sorte, et une autre fois à un point qui variait avec les proportions des métaux. Le même résultat remarquable s'est toujours présenté dans les autres alliages avec lesquels j'ai pu faire des expériences.

Les tableaux ci-joints contiennent les résultats observés sur trois espèces d'alliages. Les métaux furent mêlés dans des proportions d'atomes déterminées, lesquelles sont indiquées dans la colonne horizontale du tableau: les temps du refroidissement pour chaque dix degrés se trouvent insérés dans les colonnes verticales.

Le tableau n° I présente les temps du refroidissement observés sur les alliages du plomb et de l'étain, dont le premier se solidifie à 325°, et le second à 228°. Dans tous ces huit alliages, le thermomètre est toujours resté longtemps stationnaire au même point 187°, comme on le voit évidemment par les grands intervalles de temps qu'il fallait pour descendre de 190° à 180°, en comparaison des temps relatifs aux dix degrés précédens et suivans. Mais, outre ce point d'arrêt, qui était indépendant des proportions du mélange, le thermomètre s'arrêta encore une seconde fois; par exemple, pour l'alliage $Pb^3.Sn$ entre 290° et 280° pendant 1′ 36″; pour $Pb^2.Sn$ entre 280° et 270° pendant 1′ 6″, etc., etc. En augmentant la quantité d'étain, le point supérieur d'arrêt s'approche de plus en plus du point fixe, et coïncide avec lui pour l'alliage $Pb.Sn^3$, dont le refroidissement se fait tout-à-fait régulièrement. Dans l'alliage $Pb.Sn$, le thermomètre s'arrêta quelques instans tout près de 190°, et descendit ensuite à 187°. Dans l'alliage $Pb.Sn^4$,

le point supérieur se montre de nouveau, le thermomètre employant 3′ 5″ pour marcher de 210° à 200°. Ce cas se prononce encore davantage pour $Pb.Sn^{12}$, où le thermomètre employa 4′ 23″ pour descendre de 220° à 210°.

Il résulte de là que, pour tous les alliages du plomb et de l'étain, excepté $Pb.Sn^3$, il y a *deux points d'arrêt* où le thermomètre est stationnaire, l'un étant *fixe* à 187°, et l'autre *mobile*, se montrant toujours d'autant plus haut que le mélange, par un excès d'un des métaux, s'éloigne plus de $Pb.Sn^3$. On observe aussi que le temps pendant lequel le thermomètre reste stationnaire au point fixe, diminue des deux côtés de $Pb.Sn^3$ à mesure que la quantité du métal mis en excès augmente, jusqu'à ce qu'il devient = 0, dans lequel cas le point supérieur coïncide avec la température même de solidification des métaux purs.

Le tableau n° II montre également les temps de refroidissement *des alliages d'étain et de bismuth*. On y voit que le point *fixe* est à 143° et que les temps sont réguliers pour $Sn^3.Bi^2$, de même que de chaque côté de cet alliage il y a le point *mobile*. D'un côté ce point marche, à mesure que la quantité de bismuth augmente, vers le point de solidification de ce métal, pendant que les temps à 143° vont toujours en diminuant. De l'autre côté il s'approche, avec l'excès de l'étain, vers le point de solidification de celui-ci.

Le tableau n° III présente les observations faites avec *les alliages du zinc et de l'étain*. Le point *fixe* est à 204°, et l'alliage $Zn.Sn^6$ se refroidit régulièrement. Le point mobile se montre de la même manière que dans les

systèmes des alliages précédens, de chaque côté de $Zn.Sn^6$.

J'ai aussi fait des recherches sur une série d'alliages du plomb et du bismuth, où le point fixe se trouve à 129°. L'alliage, qui se refroidit régulièrement, se trouve entre $Pb.Bi$ et $Pb.Bi^2$, et paraît être $Pb^3\ Bi^4$. Car pour celui-ci il n'existe pas de point supérieur d'arrêt, qui se montre contraire pour $Pb.Bi$ à 146°, et pour $Pb.Bi^2$ à 143°. La série d'observations avec ce dernier alliage $Pb.Bi^2$ présente cette circonstance extraordinaire que la boule cylindrique du thermomètre fut comprimée, de sorte que celui-ci donnait une indication trop forte de 6°. Étant mis dans l'étain solidifiant, où il avait toujours indiqué 228°, il donnait à présent 234°.

Dans les alliages de *zinc et de bismuth*, le point fixe se trouve à 251°. Je n'ai pu découvrir l'alliage dont le refroidissement est régulier. Il est situé vraisemblablement tout près du bismuth pur, et de peur de voir le thermomètre se casser, j'arrêtai mes recherches.

Le résultat général qu'on peut tirer de toutes ces observations, paraît être le suivant. Si l'on mélange deux métaux dans une proportion quelconque, il se forme toujours d'un des métaux et d'une partie de l'autre une combinaison intime, composée dans un rapport simple atomistique, que j'appellerai par cette raison *l'alliage chimique*, et la masse fondue n'est par suite qu'un mélange mécanique de cet alliage chimique et du métal qui se trouve en excès. Les métaux étant fondus dans la proportion précise de l'alliage chimique, la masse se refroidit par conséquent régulièrement jusqu'à la température de sa solidification, laquelle donne *le point*

fixe. Mais le mélange contenant un excès d'un des métaux, cet excès, qui aux hautes températures était fluide et dans cet état mêlé avec l'alliage chimique, se solidifie pendant le refroidissement, dégage sa chaleur latente, et produit par là le premier retard du thermomètre. Il s'ensuit aussi naturellement de là, que cette solidification doit avoir lieu à une température d'autant plus élevée que le métal est en plus grande quantité. Ce métal solidifié reste ainsi réparti dans l'alliage chimique encore fluide, qui enfin, à son passage à l'état solide, occasionne le second point de station du thermomètre, et cela toujours à la même température.

La justesse de cette explication se constate encore par ceci, savoir : qu'en versant un alliage, qui n'est pas l'alliage chimique, sur un corps froid, il ne reste pas parfaitement fluide jusqu'à sa congélation, mais, un temps plus ou moins long avant sa congélation, il prend l'aspect d'un mortier qui, en se refroidissant, devient de plus en plus difficile à remuer; ce qui n'a pas lieu dans l'alliage chimique.

De même que dans les alliages binaires, indépendamment de leur composition, il existe toujours un *point fixe* où le thermomètre s'arrête plus ou moins longtemps, de même les alliages ternaires en présentent un pareil, ce qui indiquerait encore un alliage chimique entre trois métaux. Ainsi, par exemple, en mêlant du bismuth, du plomb et de l'étain, dans quelque proportion que ce soit, il y a toujours un point aux environs de 98°. Mais au lieu d'un seul point mobile, on en trouve deux dans ces alliages.

Les recherches sur les alliages ternaires exigent cepen-

dant, pour être décisives, des moyens beaucoup plus délicats que ceux dont je me suis servi dans les expériences précédentes sur les alliages binaires. J'ai aussi été obligé de faire changer l'appareil à plusieurs égards; mais les observations que j'ai faites depuis avec un thermomètre divisé de degré en degré n'étant point assez nombreuses, et d'ailleurs n'étant point encore rédigées, je me contente de communiquer ce qui précède, et qui suffit pour donner une idée générale de la propriété remarquable des alliages.

Je dois faire remarquer que le thermomètre que j'ai employé dans les recherches que je viens de décrire n'était pas exact. Mais comme cela n'a d'influence appréciable que sur la détermination de la température précise de la liquéfaction des métaux, et point du tout sur les résultats communiqués dans cette note, j'ai donné dans les tableaux les indications du thermomètre sans aucune correction, telles qu'elles ont été directement observées.

degrés.

	* Degrés du thermomètre centigr.	Plomb.	Pb³.Sn.	Pb².Sn.	Pb.Sn.	Pb.Sn².	Pb.Sn³.	Pb.Sn⁴.	Pb.Sn⁶.	Pb.Sn¹².	Etain.
	340°										
Température de solidification du plomb = 325°.	330	12″									
	320	2′ 51	11″	11″ +	11″	10″ +	11″	11″	11″	11″	
	310	16	13	13	13 —	13	13 +	13 —	13	13 —	
	300	15	14	14 +	13 +	14	14	14	14 +	13 +	
	290	15	15	15	16 —	15	15 +	15	15	15 +	14″
	280	16 +	1′ 36	17	17	17	18 —	17 +	17	17	16
	270	17 —	58	1′ 6	19 —	17 +	18	18	18	18	17 +
	260	17,5	45	1 0	19 +	19	19	20	19 +	18 +	19
	250	19 —	40	50	21	20 +	20	21	21	21 —	20
	240	20	36	44	1′ 7	22	23 —	22	22	22 —	22
Température de la solidification de l'étain = 228°.	230	22	33	41	57 +	24	24 +	24	24 —	23 +	23 +
	220	23 +	33	39 —	51	28	25	25	25 +	24	9′ 20
	210	25	33	37 +	49	30	28	28	28	4′ 23	33
	200	27	34	38	48	1′ 2	31	30	5′ 5	2 34	33
Point fixe à 187°.	190	31	36	40	49	1 0	35 —	34	3 1	1 56	35
	180	34	1′ 48	5′ 0	5′ 48	9 18	11′ 29	11′ 31	6 26	3 49	38
	170		45 —	40	40	44	50	41 —	41	41	40
	160		42	42	40	44 +	54	42	42	43	43
	150		50	49 —	52	53	1 5	53	52	49	50 —
	140		1′ 12	1′ 27	1′ 33	1′ 23	1 11	1′ 5	59	56	52

N° II. *Temps de refroidissement pour chaque dix degrés avec les alliages d'étain et de bismuth.*

Degrés du thermomètre.	$Sn^4.Bi.$	$Sn^2.Bi.$	$Sn^3.Bi^2.$	$Sn.Bi.$	$Sn^2.Bi^3.$	$Sn.Bi^4$
340°						
330	9″,5					10″ +
320	11 —	11″ —		11″ +		11 —
310	12	11 5 +	11″ +	12		12
300	14 —	12 5	12	14 —		13 +
290	14 +	15 —	14 5	15 +		15
280	17	15 5	15 5	16	16″	16
270	18	16 5	16	17 +	18 —	16 5
260 (1.)	18 5	18 —	18 —	18 5	18	17 5
250	20 5	19 5	19 +	19 5	21	20 —
240	22 —	21 5 —	20	20 5	21	20 5 +
230	23 +	22 +	22	22 5 —	22 +	22 5
220	25 —	24	24 —	24 5	25 —	24
210	28	26	25 5	26 5	25 +	27
200	29 +	28	27 5	28 +	29	28 +
190	2′ 18	32 +	31	32 —	31	2′ 19
180	2 38	33 —	33 —	34 —	35	2 17
170	2 18	37	35	36	2′ 20	2 5
160	1 57	1′ 88	39	40	2 18	1 50
150	1 50	2 37	44 —	1′ 19	2 11	1 47
140 (2)	7 2	15 30	18′ 8	19 4	12 17	10 19
130	1 11 5	59	1 3	1 14	2 14	1 41
120	1 10 5	1′ 17 +	1 6	1 5		1 0

(1.) Le bismuth se solidifie à 264°.

(2) *Point fixe* à 143°.

N° III. *Temps de refroidissement pour chaque dix degrés avec les alliages de zinc et d'étain.*

Degrés du thermomètre.	$ZnSn$.	$ZnSn^2$.	$ZnSn^3$.	$ZnSn^4$.	$ZnSn^6$.	$ZnSn^{12}$.
340°						
330 (1)	16″	13″ +	13″ —			
320	1′ 16	15	13 +	13″	14″	12″ +
310	50	16 +	15	13	14	14 —
300	48	17	17	15	14 +	15
290	47	20 —	18	16	17	16
280	48	1′ 1	22 —	18	18 —	17 +
270	46	49	21	22 —	18 +	20 —
260	45	49	22	20	20	19 +
250	47 —	50	58	22	24 —	22 —
240	47	51	51 +	25	26	23 +
230	50	52	52 —	48	26 +	24 +
220	50 +	53	52 +	5:	28	27 —
210	54 —	54	55	52	30	4′ 41
200 (2)	9′ 11	11′ 45	12′ 40	12′ 39	13′ 15	8 8
190	1 32	1 9	53	50	49	41
180	54	47	50	44	46 +	40 +
170	52	48 —	49	46 —	49	43 —
160	54	50 —	50 —	48	51	45
150	1′ 0	55	54	55	59	51
140	1 4	58 +	59	57 +	1′ 2	53 +

(1) Le zinc se liquéfie à une température beaucoup plus haute que celle de l'ébullition du mercure.

(2) *Point fixe* à 204°.

RAPPORT *sur un nouveau Producteur de vapeur inventé par M.r Armand Séguier.*

Les immenses avantages que l'industrie retire journellement de l'emploi de la vapeur, soit comme force motrice, soit comme véhicule de chaleur, expliquent assez l'empressement avec lequel les physiciens et les artistes se livrent de toutes parts à l'examen des questions qui intéressent un sujet si fécond en applications utiles. Toutefois le mécanisme des appareils est depuis long-temps arrivé à un degré de perfection tel que la plupart des recherches nouvelles n'ont d'autre but que d'obtenir le même résultat avec une moindre quantité de combustible. Il y aurait cependant un autre genre de perfectionnement plus désirable encore; ce serait de rendre impossibles les explosions des chaudières, ou, du moins, d'en écarter les dangers : car aucune des combinaisons généralement employées jusqu'ici ne met complètement à l'abri des accidens désastreux qui peuvent en résulter. Les événemens malheureux survenus depuis la publication des ordonnances actuellement en vigueur, malgré le contrôle exercé par l'administration, malgré les moyens mis en usage pour prévenir les effets de l'imprudence ou de l'incurie, doivent engager les physiciens à imaginer de nouveaux appareils propres à donner plus de sécurité.

Obtenir de la vapeur un certain effet avec la plus petite dépense de combustible; éviter les explosions ou en atténuer les dangers au point de n'avoir plus à les

redouter, tels sont les deux problèmes dont l'industrie réclame la solution. Telles sont aussi les questions qui font l'objet des recherches expérimentales entreprises par M. Séguier, et que vous avez renvoyées à l'examen d'une commission composée de MM. de Prony, Arago, Cordier et moi.

Le but bien déterminé que M. Séguier s'est proposé d'atteindre est la construction d'un appareil propre à engendrer la vapeur nécessaire pour un service quelconque, et qui ait, sur ceux que l'on emploie généralement, le double avantage d'exiger une moindre dépense de combustible, et d'offrir, contre les effets des explosions, des garanties telles que l'on n'ait plus rien à craindre.

Pour faire mieux apprécier les conditions que l'on doit chercher à remplir, et celles qu'il faut éviter, M. Séguier passe en revue les causes reconnues ou probables des explosions sur lesquelles on a recueilli des témoignages authentiques. L'adhérence ou la surcharge des soupapes de sûreté; l'accumulation du sédiment formé par les sels que les eaux contiennent toujours en dissolution; la déformation et l'écrasement des foyers intérieurs; le défaut d'alimentation ou l'abaissement du niveau de l'eau, et par suite la haute température des parois supérieures des chaudières; toutes ces conditions ont déjà été signalées et discutées dans divers ouvrages, et principalement dans une dissertation très-étendue publiée par l'un de nous (M. Arago) dans l'Annuaire du Bureau des longitudes pour 1830.

Parmi toutes ces causes, il en est une que l'auteur regarde comme une des plus fréquentes, et que M. Per-

kins a le premier fait connaître ; c'est l'abaissement du niveau de l'eau et l'échauffement des parois supérieures des chaudières. L'explication que M. Séguier donne du mécanisme de cette cause est à peu près la même que celle qui a été proposée par le célèbre ingénieur anglais; comme elle nous paraît en opposition avec des lois bien constatées, nous demandons à l'Académie la permission d'entrer, à ce sujet, dans quelques détails.

C'est un fait attesté par des témoignages trop multipliés pour que l'on puisse le révoquer en doute, qu'un grand nombre d'explosions ont été précédées de l'*abaissement* du niveau de l'eau dans la chaudière et de l'affaiblissement du ressort de la vapeur, soit que cette dernière circonstance résulte du premier fait ou de l'ouverture des soupapes de sûreté. M. Perkins a remarqué que dans ce cas la vapeur peut acquérir une température de 5 ou 600°, lorsque l'eau liquide n'est encore qu'à 100 et quelques degrés. Il rapporte même une expérience directe dans laquelle il a produit une différence énorme de température entre l'eau et la partie supérieure de la chaudière, en fesant monter la flamme du foyer au-dessus du niveau de l'eau. On conçoit, en effet, que si les parties supérieures des parois latérales de la chaudière sont frappées en dehors par la flamme, sans être intérieurement en contact avec l'eau, ce qui aura toujours lieu pour les chaudières ordinaires lorsque le niveau se sera abaissé, leur température pourra s'élever jusqu'au rouge et se communiquer au fond supérieur par l'intermédiaire de la vapeur. Les choses étant dans cet état, voici, selon MM. Perkins et Séguier, de quelle manière l'explosion serait produite. Supposons que le

service ordinaire de la machine, ou l'ouverture accidentelle d'une soupape de sûreté, amène l'évacuation d'une petite fraction de la vapeur contenue dans le réservoir, la diminution momentanée de pression qui en sera la suite déterminera le bouillonnement du liquide subjacent; de petits globules d'eau seront lancés dans toutes les directions à travers la masse de vapeur qui, en leur cédant une partie de la chaleur qu'elle contient en excès, les fera passer à l'état de gaz; ce nouveau ressort ajouté subitement à la force expansive que possède encore la vapeur préexistante, pourra devenir suffisant pour rompre l'enveloppe dont la résistance est d'ailleurs affaiblie par l'élévation de la température. Voyons si cette ingénieuse explication est conforme aux principes de la théorie de la chaleur. Puisque l'eau liquide est moins chaude que la vapeur qui prend facilement la température des parois latérales, ce qui la communique seulement à la voûte de la chaudière, l'élasticité de cette vapeur ne peut jamais excéder la tension de l'eau correspondant à la température que celle-ci possède. L'excès de température de la vapeur ne peut donc que diminuer sa densité; une partie se liquéfie, et celle qui résiste à la condensation est exactement dans la même condition qu'un gaz soumis à une pression constante qui se dilate proportionnellement à l'élévation de sa température. Admettons, par exemple, que l'eau soit à 144°, ce qui correspond à une tension de 4 atmosphères, et que la vapeur soit à 500°, son élasticité sera toujours de 4 atmosphères; mais sa densité sera tout près de deux fois plus petite que celle de la vapeur à 144°. Maintenant qu'une certaine quantité d'eau à 144° soit subitement

disséminées dans la masse de vapeur, l'excès de température de celle-ci diminuera, puisqu'elle cédera une partie de sa chaleur à l'eau moins chaude ; la diminution absolue d'élasticité qui s'en suivra dépendra évidemment du rapport entre la masse de vapeur et celle de l'eau projetée. Nous supposerons que le liquide soit en quantité suffisante pour que la vapeur nouvellement formée absorbe tout l'excès de température de la première. Pour calculer l'élasticité du mélange, il faut connaître la chaleur spécifique de la vapeur d'eau dans les conditions de l'expérience. Cet élément a été jusqu'ici fort mal déterminé. Des recherches qui ne sont point encore achevées porteraient ce coefficient à $\frac{1}{3}$ environ, la capacité de l'eau liquide à poids égal étant prise pour unité. Ce nombre se rapporte à la vapeur d'eau qui aurait 0m,76 de force élastique à 0° de température, et dont le volume serait invariable ; il deviendrait à peu près $\frac{1}{2}$ si la pression était constante, les autres conditions restant les mêmes. Dans l'expérience dont il s'agit, sa valeur serait plus diminuée par l'accroissement de densité de la vapeur qu'elle ne serait augmentée par l'élévation de la température. En prenant $\frac{1}{2}$ pour la chaleur spécifique de la vapeur d'eau à 4 atmosphères d'élasticité et à la température de 500°, on peut donc être certain de ne commettre qu'une erreur favorable à l'explication qu'il s'agit de vérifier. Il est facile de voir que dans l'hypothèse précédente la quantité d'eau vaporisée aux dépens de la chaleur cédée par la vapeur serait les 0,356 du poids de cette vapeur. La température étant ainsi restituée à 144°, la force élastique de la vapeur préexistante serait réduite aux 0,54 de ce qu'elle

était ; en y ajoutant 0,192 (1) pour l'effet dû à la nouvelle vapeur, on trouve 0,732 pour l'élasticité totale, c'est-à-dire, une force élastique inférieure aux $\frac{3}{4}$ de sa valeur primitive. Il y aurait donc un affaiblissement

---

(1) Soient p le poids de l'eau liquide nécessaire pour absorber, en se volatilisant, tout l'excès de température de la vapeur préexistante, le poids de cette vapeur contenue dans le réservoir étant pris pour unité; T la température de la vapeur; t celle de l'eau de la chaudière; c la chaleur spécifique de la vapeur, celle de l'eau étant 1; enfin l la chaleur latente de la vapeur, on aura évidemment $c\,(T - t) = pl$, ou $p = c\,\frac{(T - t)}{l}$ pour le poids de la vapeur formée aux dépens de la chaleur de celle qui était déjà dans le réservoir. L'élasticité de celle-ci sera réduite à la fraction $\frac{267 + t}{267 + T}$ en passant de la température T à t°; la tension de l'eau à t°, ou ce qui est la même chose, l'élasticité de la vapeur avant l'affusion de l'eau étant prise pour unité.

Pour avoir l'élasticité totale, il faut ajouter à la fraction précédente l'élasticité de la nouvelle vapeur. On la déterminera facilement en remarquant que cette vapeur étant à la même température que la première et répandue dans le même espace, les forces élastiques de ces deux masses doivent être entre elles comme leur poids. On pourra donc poser la proportion : le poids 1 de la première quantité de vapeur est à $c\,\frac{(T - t)}{l}$, poids de la deuxième, comme $\frac{267 + t}{267 + T}$, élasticité de la première, est à $\left(\frac{267 + t}{267 + T}\right)$

subit de plus d'une atmosphère dans l'élasticité intérieure. En général, la diminution du ressort de la vapeur préexistante ne sera jamais compensée par l'élasticité de la nouvelle vapeur formée aux dépens de la première. Ainsi, dans les circonstances signalées par MM. Perkins et Séguier, au lieu d'un accroissement de force élastique, comme ils l'admettent, c'est une diminution subite qui doit se manifester. L'effet immédiat de cette diminution doit être le soulèvement de la masse liquide et sa projection contre les parois supérieures de la chaudière qui se trouvent d'ailleurs placées par la variation brusque et opposée du ressort intérieur dans les con-

---

$\left(c\,\frac{(T-t)}{e^{\circ}}\right)$, élasticité de la deuxième. L'élasticité totale e sera donc égale à $e = \left(\frac{267+t}{267+T}\right)\left(1 + c\,\frac{(T-t)}{l}\right)$ si $T = 500^{\circ}$, $t = 144^{\circ}$, $c = \frac{1}{2}$, $l = 500$, on trouve $e = 0{,}732$ de 4 atmosphères; t restant constant si T prend les valeurs suivantes, on voit par le tableau ci-joint ce que devient l'élasticité finale.

VALEUR DE T.	VALEUR DE e.
2000	0,514
1500	0,551
1000	0,601
700	0,661
600	0,690
500	0,732
400	0,773
300	0,838
200	0,929

[redacted]

ditions les plus favorables pour une rupture. Il est très-probable que le contact de l'eau avec les parois supérieures de la chaudière donne naissance à une quantité de vapeur qui augmente encore l'effet dont il s'agit; mais la projection de l'eau occasionée par la volatilisation subite d'une partie de ce liquide aux dépens de sa chaleur propre et de celle des parois inférieures, nous paraîtrait déjà une cause suffisante d'explosion. On a déjà indiqué le soulèvement de la masse liquide comme une cause de rupture des chaudières; mais nous ferons remarquer que sans le concours des circonstances que nous venons d'analyser, l'ouverture des soupapes de sûreté ou la formation d'une fissure dans les parois de la chaudière ne pourraient pas occasioner une diminution assez brusque d'élasticité pour donner lieu à une projection explosive du liquide. La perte d'une certaine quantité de vapeur ne devient dangereuse que lorsque le liquide possède une température notablement inférieure à celle de la vapeur, parce que c'est seulement alors que se développe la série de phénomènes que nous venons d'exposer. Si les choses se passent comme nous venons de le dire, on voit que les plaques minces de cuivre, proposées comme moyen de sûreté, ne sauraient être d'aucune efficacité contre les explosions de la nature de celles dont il vient d'être question.

Si les plaques fusibles que les règlemens obligent d'appliquer aux chaudières étaient toujours bien conditionnées, on éviterait sans doute la cause première de ces accidens, l'échauffement excessif des parois au-dessus de la surface du liquide; mais on ne peut se dissimuler que le terme de fusion des plaques, déterminé

par les ordonnances, laissant très-peu de latitude au ressort de la vapeur, les conducteurs de machines ont trop d'intérêt à suspendre ou à détruire l'effet de ces moyens pour que, dans un grand nombre de circonstances, leur emploi ne devienne pas illusoire.

M. Séguier propose, il est vrai, une manière de remédier au grave inconvénient qui résulterait, surtout pour un bateau à vapeur, de la fusion des rondelles métalliques au moment où l'inaction de la machine deviendrait une cause certaine de naufrage : ce serait d'adapter la plaque à l'orifice d'un robinet que l'on pourrait fermer lorsque celle-ci, par sa fusion, livrerait passage à la vapeur. Cette idée serait excellente, si l'on pouvait se fier entièrement à la prudence et à la sollicitude des conducteurs ; mais c'est précisément pour la garantie de la négligence et de la témérité que l'on avait eu recours à un procédé entièrement indépendant de la volonté des surveillans. Il serait bien préférable de recourir au moyen que propose en dernier lieu M. Séguier, et qui consisterait à établir un mécanisme simple à l'aide duquel une petite fuite de vapeur, dans un lieu très-apparent, serait déterminée par l'abaissement du niveau au-dessous d'un certain terme. Le bruit et l'incommodité de ce jet de vapeur appelleraient l'attention du chauffeur sur les pompes alimentaires, qui devraient, d'ailleurs, être construites de manière que l'état des clapets pût à l'instant être vérifié.

Après avoir passé en revue tous les dangers inhérens à l'emploi des grandes chaudières, M. Séguier expose les qualités les plus désirables dans un appareil destiné à fournir la vapeur nécessaire pour un certain

travail, en posant toujours comme conditions indispensables la sécurité et l'économie du combustible. Nous ne suivrons pas l'auteur dans tous les détails où il est entré sur la forme des vases, leur diamètre, l'inclinaison de leurs parois, soit pour s'opposer à la formation du dépôt, soit pour que la flamme vienne les frapper à angle droit. Nous chercherons, tout de suite, à donner une idée de la disposition à laquelle il s'est arrêté.

Le liquide est renfermé dans des tuyaux cylindriques de cuivre rouge de 5 centimètres de diamètre et de 1 mètre de longueur formant trois (1) systèmes. Ceux du premier système sont rangés parallèlement entr'eux à une petite distance l'un de l'autre, dans un plan incliné de 30° à l'horizon. Ceux du second système sont disposés de la même manière au-dessous du premier dans un plan incliné en sens contraire. Enfin le troisième système, tout pareil aux deux autres, est contenu dans un plan parallèle à celui du premier. Des pièces de fonte creuses établissent une communication entre les cylindres de même numéro dans les trois systèmes, de sorte que, dans un même plan vertical, sont compris trois tuyaux assemblés comme les traits d'un Z. Les extrémités supérieures et inférieures aboutissent à deux réservoirs cylindriques d'un plus grand diamètre et situés transversalement, celui d'en haut pour recevoir la vapeur et celui d'en bas pour fournir l'eau d'alimentation. Le foyer est situé sous la rangée supérieure, et, par des

(1) M. Séguier a reconnu depuis qu'il y aurait de l'avantage à en mettre un quatrième.

obstacles convenablement distribués sur leur trajet, la flamme et l'air chaud sont obligés de passer entre les tuyaux de la deuxième et de la troisième rangée pour se rendre dans la cheminée. Le chauffage se fait donc en grande partie à flamme renversée. C'est cette idée qui constitue le mérite principal du producteur de vapeur imaginé par M. Séguier; car on avait déjà proposé et employé, depuis plusieurs années, un système de tuyaux *inclinés et parallèles entre eux*, pour remplacer les chaudières des machines à haute pression. Nous devons dire, cependant, que, même en faisant abstraction de la différence capitale que nous venons de faire remarquer, l'appareil de M. Séguier aurait encore sur celui de Kean plus d'un genre de supériorité. Ainsi, par exemple, les bases de chaque cylindre sont liées solidement ensemble par une barre de fer placée dans la direction de l'axe, de manière que l'explosion ne pourrait se faire que par les surfaces convexes et dans un seul cylindre à la fois, condition qui doit rendre le danger à peu près nul. Ensuite, la facilité avec laquelle un tuyau peut être remplacé, sans être obligé de déranger les autres pièces, abrégerait beaucoup les intermittences du travail nécessitées par les réparations, ce qui, dans beaucoup de cas, peut devenir d'une grande importance. Enfin les pièces qui unissent les tuyaux compris dans un même plan vertical étant indépendantes l'une de l'autre, l'appareil n'est pas exposé à des tiraillemens destructeurs par les différences de dilatation provenant de l'inégale distribution de la chaleur.

Il est facile d'apercevoir les avantages qui doivent

[redacted]

résulter du chauffage à flamme renversée sous le rapport de la sécurité; car la partie inférieure de toutes les colonnes d'eau étant beaucoup moins chaude que tout le reste, la masse liquide ne pourrait plus être lancée dans le réservoir de vapeur, lors même que les conditions d'explosion précédemment exposées viendraient à se réaliser.

Sous le rapport de l'économie du combustible, la supériorité de ce procédé n'est pas moins facile à saisir. Pour s'en assurer, il suffit de remarquer que la flamme et les courans d'air chaud qui ont traversé le foyer passent successivement sur des parois de moins en moins chaudes, à mesure qu'ils sont eux-mêmes parvenus à une température moins élevée, en sorte que l'on pourrait dépouiller les produits gazeux de la combustion de tout leur excès de température sur l'air extérieur, s'il ne fallait leur en laisser une partie pour déterminer le tirage du fourneau. Mais ce n'est pas seulement par cette raison que le chauffage à flamme renversée est plus économique que le procédé ordinaire; on comprend aisément que dans ce mode de chauffage la flamme ne touchant habituellement que les surfaces les plus chaudes de l'appareil, la combustion du gaz doit se faire plus complètement. Aussi, le fourneau donne-t-il beaucoup moins de fumée qu'à l'ordinaire, avantage très-précieux dans un grand nombre de circonstances.

Ce que nous venons de dire de l'économie procurée par le procédé de M. Séguier, se trouve confirmé par des expériences faites sous nos yeux. Un kilogramme de charbon de terre de moyenne qualité a suffi pour vaporiser de 7 à 8 kilogrammes d'eau; résultat supérieur, au

moins de $\frac{1}{7}$, à ce que l'on a obtenu jusqu'ici des meilleures constructions.

Suivant l'auteur, ce serait non-seulement au renversement de la flamme, mais à sa direction perpendiculaire aux parois des tuyaux que l'on devrait attribuer la supériorité de son procédé de chauffage. Nous pensons aussi que cette condition est la plus avantageuse pour obtenir l'introduction dans la chaudière de la plus grande quantité de chaleur; mais nous croyons que cela tient tout simplement à ce que la flamme étant alors forcée de changer brusquement de direction, se met plus complètement et reste plus long-temps en contact avec les surfaces métalliques que lorsqu'elle les rencontre plus obliquement.

Toutes les inductions théoriques sont donc favorables à cette nouvelle construction qui semble plus spécialement propre à la navigation.

Quand il s'agit de prononcer d'après les seules lumières de la théorie sur le mérite des procédés applicables aux arts, on ne saurait être trop réservé; cependant nous croyons que la probabilité du succès est assez forte pour que le gouvernement doive se décider à faire quelques expériences sur ce nouveau système dans les bâtimens à vapeur qu'il se propose de faire construire. M. Séguier, qui s'est assuré par un brevet la propriété de son invention, déclare que non-seulement il n'exigerait aucune indemnité de l'État, mais qu'il s'engagerait même à diriger la construction des machines si son producteur de vapeur était adopté pour les bâtimens de la marine.

Vos commissaires pensent que l'Académie doit re-

mercier M. Séguier de la communication qu'il lui a faite de son important travail, qu'elle doit l'engager à poursuivre des recherches qui promettent des résultats d'un si haut intérêt pour les arts et l'humanité, et lui donner un témoignage du prix qu'elle attache à son invention, en décidant que son mémoire sera inséré dans le recueil des savans étrangers.

De Prony, F. Arago, L. Cordier;
Dulong, *rapporteur*.

Lettre *sur une Propriété nouvelle de la Chaleur solaire, adressée à* M. Arago *par* M. Melloni, *réfugié italien.*

Monsieur,

Les recherches que j'ai entreprises depuis quelque temps sur le passage de la chaleur rayonnante à travers les milieux diaphanes m'ont conduit à des résultats assez curieux. J'ai mis d'abord en évidence un fait remarquable, que nous avons eu l'honneur de répéter devant vous à l'Observatoire, M. Nobili et moi, c'est-à-dire que *la transparence n'est pas la seule qualité que doit avoir un corps pour livrer passage aux rayons calorifiques*. Il y a un autre élément dont l'influence est encore plus forte : cet élément, je crois l'avoir trouvé, du moins pour les liquides, *c'est le pouvoir réfringent*. J'ai comparé entre eux une vingtaine de liquides, et je les ai disposés dans l'ordre de leur perméabilité aux

rayons de chaleur ; *cet ordre ne change point, quelle que soit la température de la source rayonnante.* Le chlorure de soufre (liquide le moins diaphane de ceux que j'ai soumis à l'expérience, et qui cependant est le plus *diathermune*), le chlorure de soufre, comparé avec l'huile d'olive et l'eau, se conserve toujours en tête de l'échelle, comme l'eau se maintient constamment au dernier rang, soit que l'on expose ces trois liquides à la flamme d'une chandelle ou à l'action d'une lampe d'Argant, ou enfin à l'influence des rayons solaires. Cependant *les différences de perméabilité sont d'autant moindres que la température de la source est plus élevée.* Mais je n'entrerai dans aucun détail sur les expériences d'où résultent ces différentes lois, car elles formeront l'objet d'un Mémoire que j'aurai l'honneur de présenter bientôt à l'Académie. Le but de cette lettre est de vous communiquer une découverte que je viens de faire dans ces derniers jours de beau temps, et qui me semble mériter toute l'attention des physiciens.

Herschel, Englefield, M. Bérard, et dernièrement M. Seebeck, ont étudié avec beaucoup de soin la distribution de la chaleur dans le spectre solaire. Tous ces expérimentateurs sont d'accord sur les trois points suivans : 1° que la chaleur commence à se montrer dans les rayons violets, et non dans l'espace obscur qui le précède ; 2° que la température s'augmente graduellement jusqu'à une certaine bande placée vers les rayons rouges ; 3° qu'en partant de cette bande, et en s'avançant dans l'espace obscur qui suit les rayons rouges, on trouve encore de la chaleur très-sensible, qui diminue successivement et s'éteint tout-à-fait à une certaine di-

tance. Quant à la position exacte de la bande où a lieu le *maximum* de chaleur, les opinions sont partagées. Herschel et Englefield la placent dans l'espace obscur, tout près du rouge; M. Bérard et d'autres physiciens, dans le rouge même. Les belles expériences de M. Seebeck montrent que toutes ces opinions sont exactes, car la place qu'occupe le *maximum* de chaleur change avec la nature de la substance dont est composé le prisme. La plus grande chaleur a lieu dans l'espace obscur quand le prisme est de flint; elle passe dans le rouge si on emploie un prisme de crown; elle se fixe enfin tout près du jaune en se servant d'un prisme d'eau. Laissons de côté ces changemens de position, dont je m'occuperai tout à l'heure, et prenons le spectre donné par un prisme de crown.

Pour fixer les idées, supposons les arêtes du prisme horizontales, l'angle réfringent tourné vers le haut, et, à une certaine distance, un plan perpendiculaire à la direction moyenne des rayons réfractés pour recevoir le spectre. Nous aurons le *maximum* dans le rouge, les couleurs du spectre à la partie supérieure, et l'espace calorifique obscur à la partie inférieure.

Comme les températures décroissent régulièrement des deux côtés du rouge, il est clair qu'en partant de cette ligne de la plus grande chaleur, et en descendant, on rencontrera d'abord dans l'espace obscur inférieur une ligne horizontale dont la température sera égale à celle de l'orangé, première couleur supérieure au rouge; puis une seconde ligne où la température sera égale au degré de chaleur qui domine dans la bande jaune, placée au-dessus de l'orangé, et ainsi de suite; en sorte que

l'on pourra déterminer dans l'espace inférieur, six lignes ou bandes *isothermes* avec les six couleurs supérieures au rouge. Sur chaque couple correspondant, c'est-à-dire sur une bande colorée et son isotherme dans l'espace obscur, frappent des rayons semblables, égaux, puisqu'on leur trouve précisément la même énergie en les mesurant avec tous les moyens thermométriques connus jusqu'à ce jour. Cependant *ces rayons si ressemblans ont des propriétés différentes.*

Je prends un vase métallique plein d'eau, et terminé inférieurement par un châssis saillant de deux lignes environ d'épaisseur, dont les deux grandes ouvertures latérales sont bouchées par des verres pleins très-minces et très-diaphanes. J'ai ainsi une lame d'eau d'une ligne d'épaisseur à peu près. La pureté de l'eau et du verre, la forme plane des surfaces, et le parallélisme des couches, empêchent les altérations des rayons lumineux; de manière qu'en regardant les objets à travers le châssis, on les voit dans les mêmes rapports de position, de clarté et de teintes. La direction du châssis relativement au vase est telle, qu'en le fixant tout près du prisme, on peut intercepter les rayons réfractés dans un sens normal à leur direction moyenne.

Cela posé, voici ce que l'on observe. Si, après avoir noté la température des rayons violets avec un bon thermoscope pour rendre l'effet plus sensible (dans mes expériences je me sers d'un thermo-multiplicateur dont la pile est composée d'une vingtaine d'élémens disposés en ligne droite, de manière que je recueille toute la chaleur répandue sur chaque bande calorifique du spectre, et j'obtiens dans le galvanomètre une déviation de plu-

sieurs degrés à la distance d'un mètre, même pour le violet qui possède une température vingt à trente fois moindre que le rouge); si, après avoir noté la température des rayons violets, on répète la même opération quand les rayons ont traversé l'eau, on trouve sensiblement le même résultat. *Les rayons de chaleur qui dominent sur le violet passent donc sans souffrir aucune perte.* Mais si l'on prend la bande isotherme du violet, le thermoscope, lors de l'interposition de la couche liquide, n'indique plus aucune élévation de température sur celle du milieu ambiant. *Tous les rayons calorifiques de la bande isotherme du violet sont donc arrêtés par l'eau.* Prenons maintenant la bande indigo et son isotherme. On trouvera encore que les rayons de la bande colorée traversent le liquide, mais *pas en totalité*, car le thermoscope, après l'interposition du châssis, indique une température un peu inférieure à la première. D'un autre côté, en expérimentant sur la bande isotherme correspondante, on s'apercevra que *tous ses rayons ne sont pas arrêtés complètement*, comme dans le cas précédent, mais qu'une petite quantité se fraye un passage à travers l'eau. Ces phénomènes se répètent encore sur le bleu, le vert, le jaune, l'orangé et leurs bandes isothermes. Cependant *les portions de chaleur qui sont arrêtées dans le cas des bandes colorées, et celles qui traversent dans le cas des bandes obscures, vont en croissant proportionnellement à chaque température particulière des couples, à mesure que leurs distances au maximum deviennent moindres.* Arrivés au rouge, on trouve que ses rayons calorifiques, en traversant la couche d'eau, subissent une diminution *pro-*

portionnellement plus grande que celle de toute autre zône colorée.

On peut énoncer ces faits d'une autre manière, qui a sur la précédente l'avantage de ne point exiger la connaissance précise du lieu où est placé le *maximum*. En effet, d'après ce que je viens de dire, les portions de chaleur appartenant aux bandes obscures qui peuvent passer à travers l'eau augmentent en approchant de la partie supérieure ; elles diminueront donc en descendant, précisément comme les rayons calorifiques des bandes colorées : le *maximum* lui-même est soumis à cette loi de décroissement descendant, car sa perte est plus forte que celle de l'orangé, et plus faible que celle de la zône obscure qui le suit immédiatement. Ainsi en partant de l'extrémité la plus élevée du spectre calorifique où se portent les rayons les plus réfrangibles, on rencontre en descendant dans les bandes successives, colorées ou obscures, des rayons de chaleur qui ont la propriété d'être arrêtés par l'eau en quantité croissante, proportionnellement à leur intensité, à mesure que l'on s'approche davantage de la limite inférieure : ou, en d'autres termes, *les rayons du spectre calorifique solaire en traversant l'eau souffrent une perte d'autant plus grande que leur réfrangibilité est moindre ;* les premiers rayons passent en grande abondance ; les derniers sont presque totalement arrêtés.

Au reste, je vais vous présenter, Monsieur, les observations et les pertes calculées par centièmes dans le tableau qui suit :

BANDES du SPECTRE CALORIFIQUE solaire.	TEMPÉRATURES ou degrés DU THERMO-MULTIPLICATEUR		DIFFÉRENCES.	Pertes en centièmes des températures initiales.
	Avant l'interposition du châssis.	Après.		
Violet	2	2	0	0,00
Indigo	5	4,5	0,5	0,10
Bleu	9	8	1	0,11
Vert	12	10	2	0,17
Jaune	25	20	5	0,20
Orangé	29	21	8	0,27
Rouge	32	20	12	0,37
1re bande obscure	29	14	15	0,52
2e —	25	9	16	0,64
3e —	12	3	9	0,75
4e —	9	1	8	0,88
5e —	5	0,5	4,5	0,90
6e —	2	0	2	1,00

Pour avoir les pertes rapportées aux températures initiales, j'ai divisé chaque numéro de la troisième colonne, ou la différence des quantités correspondantes dans les deux premières par la quantité primitive. En opérant de la sorte on n'obtient pas un résultat exact, car on sait que dans le thermo-multiplicateur les températures qui produisent les forces de déviation augmentent plus vite que les degrés : 1° à cause de la tendance du globe à ramener les aiguilles aimantées dans leur position naturelle d'équilibre, tendance qui croît avec l'angle d'écartement ; 2° à cause de la diminution d'action des courans thermo-électriques sur les mêmes aiguilles à mesure qu'elles s'éloignent de la ligne mitoyenne. Cependant pour de petites déviations comme celles de mes expériences, la proportion des degrés aux forces ne s'éloigne pas beaucoup de la vérité.

D'ailleurs il est facile de se convaincre que dans la supposition même d'une différence très-sensible pour les arcs de 20 et de 30 degrés, la nature de la progression croissante des pertes n'est point altérée.

En effet, admettons qu'un degré de déviation de l'index soit causé par une unité de chaleur dans l'arc des 15 premiers degrés seulement; que, pour avoir la même déviation dans l'arc compris entre 15° et 25°, il faille deux unités de chaleur; qu'à ce même effet, trois unités soient nécessaires dans l'arc qui embrasse les cinq degrés compris en 25° et 30° (1). Si l'on calcule au moyen de ces suppositions les températures des rayons avant et après le passage à travers le liquide, leurs différences et leurs pertes, on obtient les résultats suivans :

BANDES du SPECTRE CALORIFIQUE.	TEMPÉRATURES		DIFFÉRENCES.	Pertes en centièmes des températures initiales.
	Avant l'interposition du châssis.	Après.		
Violet	2	2	0	0,00
Indigo	5	4,5	0,5	0,10
Bleu	9	8	1	0,11
Vert	12	10	2	0,17
Jaune	35	25	10	0,28
Orangé	47	27	20	0,42
Rouge	58	25	33	0,57
1re bande obscure	47	14	33	0,70
2e —	35	9	26	0,74
3e —	12	3	9	0,75
4e —	9	1	8	0,88
5e —	5	0,5	4,5	0,90
6e —	2	0	2	1,00

(1) Et quatre unités dans l'arc qui contient les deux degrés compris entre 30° et 32°.

On voit par ce tableau que les pertes diffèrent bien un peu des précédentes dans les plus fortes déviations, mais elles sont toujours *croissantes* du violet à la dernière bande obscure, ce qui suffit pour justifier l'énoncé de la proposition, c'est-à-dire que les rayons du spectre calorifique, en traversant l'eau, souffrent une perte qui augmente à mesure que leur réfrangibilité diminue, au point que les rayons plus réfrangibles passent en totalité, et que les moins réfrangibles sont entièrement arrêtés par le liquide.

Les résultats obtenus par M. Seebeck confirment cette loi d'une manière frappante pour les dernières bandes de la partie lumineuse du spectre. Ce physicien a trouvé, comme je l'ai dit plus haut, que le *maximum* de chaleur passait du rouge au jaune lorsqu'on se servait d'un prisme d'eau. Donc les rayons calorifiques du rouge et de l'orangé qui existaient dans le faisceau solaire avant son introduction dans le prisme liquide, subissent une diminution proportionnellement plus grande que celle du jaune; car il est bien évident que si les pertes étaient seulement proportionnelles à l'intensité de chaque rayon de chaleur, les rapports mutuels des températures dominantes sur chaque couleur, seraient inaltérables, et le *maximum* ne changerait pas de place.

Permettez-moi, Monsieur, deux dernières observations.

Les rayons lumineux du prisme diffèrent en trois points, savoir : la *réfrangibilité*, la *clarté* ou l'*intensité* et la *couleur*. Deux de ces caractères distinctifs, la réfrangibilité et l'intensité, se trouvent aussi dans les rayons calorifiques solaires et étaient connus depuis

long-temps. La nouvelle propriété que je viens de vous annoncer me semble constituer, en quelque sorte, pour le calorique, ce que la couleur est par rapport à la lumière.

Cette propriété conduit à une conséquence très-importante pour la théorie : les rayons lumineux qui forment les couleurs prismatiques traversent l'eau et les milieux diaphanes sans altérer sensiblement leurs rapports mutuels d'intensité. Il n'en est point ainsi dans les rayons calorifiques qui les accompagnent. Donc le calorique et la lumière proviennent de deux agens distincts, ou du moins, si le calorique et la lumière sont produits par le même agent, ils ne peuvent résulter que de deux modifications *essentiellement distinctes* dans sa manière d'être.

Je suis, etc.

Dôle, ce 6 mars 1832.

Table explicative du spectre calorifique donné par un prisme de crown-glass, dont l'angle réfringent est tourné vers le haut ; ou *Distribution des températures* dans l'espace occupé par ce spectre lorsque ses rayons tombent sur un plan vertical.

Violet	la plus faible température.
Indigo	températures croissantes en descendant.
Bleu	températures croissantes en descendant.
Vert	températures croissantes en descendant.
Jaune	températures croissantes en descendant.
Orangé	températures croissantes en descendant.
Rouge	le *maximum* de chaleur.
1re bande obscure	isotherme de l'orangé.



2e	—	isotherme du jaune.
3e	—	isotherme du vert.
4e	—	isotherme du bleu.
5e	—	isotherme de l'indigo.
6e	—	isotherme du violet.

Sur *la transformation de l'Acide hydrocyanique et des Cyanures en ammoniaque et en acide formique;*

PAR M. J. PELOUZE,

Répétiteur à l'École polytechnique.

FRAPPÉ de l'identité parfaite de composition que le calcul indique dans le formiate d'ammoniaque et l'acide hydrocyanique supposé dissous dans 3 atomes d'eau, et de la formation d'hydrochlorate et de sulfate d'ammoniaque observée par M. Kuhlmann en mettant les acides hydrochlorique et sulfurique en contact avec l'acide hydrocyanique, j'ai voulu voir jusqu'où va cette analogie remarquable, et j'ai entrepris les expériences que j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie des Sciences.

De l'acide hydrocyanique anhydre préparé par le procédé de M. Gay-Lussac a été mis en contact avec environ son volume d'acide hydrochlorique fumant. Au bout de 4 à 5 minutes la liqueur s'est prise en une masse cristalline en produisant un dégagement de chaleur très-sensible. Cette masse, soumise à la distillation, s'est volatilisée sans résidu et a donné successivement les

acides hydrocyanique, hydrochlorique, formique, et enfin de l'hydrochlorate d'ammoniaque. J'ai reconnu l'acide formique à ce que le produit liquide de la distillation chauffé avec de l'oxide rouge de mercure a produit une vive effervescence due à un dégagement d'acide carbonique que j'ai recueilli. Le mercure, au lieu d'être réduit à l'état métallique, comme cela arrive avec l'acide formique pur, a été retrouvé à l'état de protochlorure, phénomène dû à ce que le métal, au moment où il se précipite, fait passer le chloride de mercure du *maximum* au *minimum* de chloruration; ce dont je me suis assuré par une expérience directe.

Quant à l'hydrochlorate d'ammoniaque, sa présence a été constatée par l'examen de toutes les propriétés bien connues de ce sel.

L'acide sulfurique donne lieu à une réaction semblable à celle que produit l'acide hydrochlorique; seulement elle s'opère plus difficilement et avec plus de lenteur. Par la distillation on obtient de l'acide formique qu'il est aisé de séparer de la partie d'acide hydrocyanique échappée à l'action. Cette opération demande, pour réussir, quelques précautions, l'acide sulfurique convertissant facilement l'acide formique en eau et en gaz oxide de carbone. Il faut étendre d'eau et ne pas employer un trop grand excès d'acide sulfurique.

Ces phénomènes une fois observés, je n'ai pas eu de peine à me rendre compte, d'une part, des variations si grandes dans les quantités d'acide prussique que l'on obtient quelquefois avec le même poids de cyanure de mercure, et d'une autre part, de la grande solubilité et

de quelques autres propriétés particulières que présente quelquefois le résidu de la préparation de cet acide.

Une proportion de cyanure de mercure traitée par une proportion d'acide hydrochlorique légèrement fumant et dont la force avait été déterminée par saturation, m'a donné sensiblement une proportion d'acide hydrocyanique et une proportion de perchlorure de mercure, et partant point d'acide formique ni de sel ammoniacal; mais lorsque j'ai employé un excès d'acide hydrochlorique, cet excès d'acide rencontrant de l'acide hydrocyanique et de l'eau, a donné naissance à de l'acide formique et à de l'hydrochlorate d'ammoniaque, lequel entrant en combinaison avec le bi-chlorure mercuriel, a produit le sel double connu autrefois sous le nom de sel Alembroth, et je n'ai obtenu alors qu'une très-petite quantité d'acide hydrocyanique.

J'ai reconnu le chlorure double de mercure et d'ammoniaque à tous ses caractères; d'ailleurs il suffit de traiter le résidu de l'opération par la chaux pour qu'à l'instant la présence de l'ammoniaque se manifeste par l'odeur vive qui la caractérise. Dans le cas où l'on a employé proportions égales d'acide hydrochlorique et de cyanure de mercure, le résidu ne contient pas de sel ammoniacal, et se compose uniquement de chloride de mercure.

Avec le cyanure de potassium, même action; production de chlorure de potassium et d'hydrochlorate d'ammoniaque si l'on a employé un excès d'acide hydrochlorique. Dans le cas contraire, il n'y a pas de sel ammoniacal formé.

Ces expériences démontrent qu'il faut bien se garder

d'employer à la préparation de l'acide hydrocyanique par le procédé de M. Gay-Lussac un excès d'acide hydrochlorique, comme le bas prix de ce dernier et le prix élevé du cyanure de mercure pourraient engager à le faire.

Je me propose de rechercher si la présence possible de l'acide formique est pour quelque chose dans la décomposition spontanée, tantôt si rapide, tantôt si lente de l'acide hydrocyanique. La transformation de l'acide hydrocyanique en ammoniaque et en acide formique sous l'influence de l'eau et des acides, m'a fait rechercher quelques autres cas analogues, et j'en ai trouvé un remarquable dans le traitement du cyanure de potassium par l'action de la chaleur aidée de celle de l'eau.

Une dissolution concentrée de cyanure de potassium soumise à l'ébullition sans le contact de l'air, se décompose. Une proportion de ce cyanure agissant sur 4 proportions d'eau donne naissance à une proportion d'ammoniaque qui se dégage et à une proportion de formiate de potasse. Cette transformation produite par l'ébullition seule de la liqueur, marche d'abord avec assez de rapidité, se ralentit ensuite graduellement et n'est complète qu'après que l'on a renouvelé un très-grand nombre de fois l'eau qui s'est évaporée.

Si, au lieu de chauffer le cyanure de potassium humide, on le calcine sec et sans le contact de l'air, il n'est décomposé, comme on le sait, à aucune température: mais l'addition d'un excès de potasse caustique produit, de même que dans l'expérience précédente, de l'ammoniaque et du formiate de potasse, lequel, lorsqu'on presse le feu, se décompose un peu avant le rouge obscur, prenant alors à une proportion d'eau présente dans la

potasse une proportion d'oxigène pour former deux proportions de carbonate de potasse, tandis que deux proportions d'hydrogène se dégagent.

En soumettant à l'action de la chaleur le cyanure de mercure humide, il y a bien production d'acide formique, comme dans le cas précédent; mais la plus grande partie de cet acide est décomposée par l'oxide de mercure, d'où résultent, outre la formation d'ammoniaque et d'acide hydrocyanique, le dégagement d'acide carbonique que l'on observe et la réduction de l'oxide.

Curieux de connaître quelle action exerce sur l'économie animale un corps qui a exactement la même composition que l'acide hydrocyanique supposé dissous dans 3 proportions d'eau, j'ai remis à M. Künckel fils une certaine quantité de formiate d'ammoniaque. Ce sel, administré par lui en assez grande quantité à des animaux, ne leur a paru occasioner aucune souffrance. De mon côté, j'en ai dissous un gramme dans un demi-verre d'eau que j'ai bue sans en être nullement incommodé. L'impossibilité d'obtenir du bleu de Prusse avec ce sel, comme on l'obtient avec l'acide hydrocyanique, m'avait fait pressentir son inertie médicale.

Le formiate d'ammoniaque est un sel très-soluble dans l'eau, blanc, d'une saveur fraîche et piquante.

Soumis à l'action de la chaleur, il entre complètement en fusion vers le 120° degré du thermomètre centigrade; à 140° il abandonne une faible quantité d'ammoniaque, et à 180° il se décompose en acide hydrocyanique et en eau. Il n'échappe que des traces de formiate à la décomposition lorsqu'on fait l'opération dans un tube étroit que l'on tient plongé dans une longue colonne de mer-

cure dont la température est portée de 180° à 200°. Le produit de la distillation est de l'acide hydrocyanique excessivement concentré, car il contient moins de son poids d'eau. Cette décomposition ne peut mieux être assimilée qu'à celle du nitrate d'ammoniaque en eau et en protoxide d'azote et s'opère avec la même facilité.

Le résultat de ces expériences bien constaté, doit-on regarder l'acide hydrocyanique dissous dans l'eau comme du formiate d'ammoniaque? Si, d'une part, l'action des acides sur l'acide prussique qui donne naissance à des sels ammoniacaux et à de l'acide formique milite en faveur de cette hypothèse, d'une autre part l'inertie médicale du formiate d'ammoniaque, son refus à donner du bleu de Prusse, à moins qu'on ne le soumette à l'influence d'une force très-énergique, telle que celle de la chaleur, autorise une autre manière de voir, et l'on est plutôt porté à assimiler la dissolution aqueuse d'acide prussique à celle des autres acides. Toutefois, s'il est vrai, comme l'assurent quelques médecins, que l'acide prussique étendu d'eau n'agit pas toujours comme poison, il est permis de supposer que cet acide affaibli est susceptible de passer quelquefois à l'état de formiate d'ammoniaque. Au reste, la chose n'a pas été constatée.

La connaissance de quelques-uns des faits rapportés dans cette note intéresse directement le fabricant de bleu de Prusse et de prussiate ferruré de potasse. Elle lui apprend qu'il faut qu'il se garde bien, soit de faire bouillir avec de l'eau le résidu du traitement des matières animales par la potasse, soit de jeter ce résidu dans l'eau lorsqu'il est encore chaud, soit enfin de cal-

ciner ces mêmes substances animales avec un excès d'alcali. Dans ces trois cas, il se décomposerait en produisant de l'acide formique et de l'ammoniaque, ou cet alcali, de l'hydrogène et du carbonate de potasse. Il faut lessiver à froid et traiter les liqueurs par le sulfate de fer avant de les soumettre à l'évaporation ou même de les chauffer. Le cyanure de potassium une fois combiné avec le cyanure de fer, a acquis assez de stabilité pour qu'on puisse concentrer le cyanate de potasse sans crainte de l'altérer.

En résumé, les expériences consignées dans cette note démontrent :

1°. Que l'acide hydrocyanique est transformé en ammoniaque et en acide formique par l'action des acides hydrochlorique et sulfurique, et sans doute aussi par un grand nombre d'autres acides;

2°. Que le cyanure de potassium, soumis en dissolution concentrée à l'action de la chaleur, se change en ammoniaque et en formiate de potasse;

3°. Que le même composé, à une haute température et sous l'influence d'un excès de potasse, donne de l'hydrogène, de l'ammoniaque et un résidu de carbonate de potasse;

4°. Qu'une proportion de cyanure de mercure, en agissant sur une proportion d'acide hydrochlorique, donne une proportion d'acide hydrocyanique et une proportion de perchlorure de mercure;

5°. Qu'un excès d'acide hydrochlorique produit avec le même cyanure du chlorure double d'ammoniaque et de mercure, de l'acide formique et très-peu d'acide prussique;

6°. Enfin, que le formiate d'ammoniaque soumis à l'action de la chaleur se transforme vers 180° en eau et en acide hydrocyanique.

Diverses *Notices sur les Courans électriques produits soit par d'autres courans, soit par des aimans.*

Extrait d'une lettre de M. Faraday à M. Hachette, communiqué à l'Académie des Sciences le 17 *décembre.*

M. Faraday a envoyé à la Société royale de Londres un mémoire contenant le résultat de ses nouvelles recherches sur les phénomènes électro-dynamiques. Ce mémoire est divisé en quatre parties; dans la première, qui a pour titre : *Production de l'électricité voltaïque*, on trouve ce fait important, qu'un courant d'électricité voltaïque qui traverse un fil métallique, produit un autre courant dans un fil qui en est voisin; que ce dernier courant est dans une direction contraire au premier, et ne dure qu'un moment; que si l'on éloigne le courant producteur, un second courant se manifeste sur le fil soumis à l'influence du courant producteur, dans une direction contraire au premier courant d'influence, et par conséquent dans le même sens que le courant producteur. La seconde partie du mémoire traite des courans électriques produits par les aimans. En approchant des spirales hélices des aimans, M. Faraday a produit des courans électriques; en éloignant ces spirales, des

courans se forment en sens contraire. Ces courans agissent fortement sur le galvanomètre, passent à travers l'eau salée et d'autres dissolutions, quoique faiblement; dans un cas particulier, M. Faraday *a obtenu une étincelle*, d'où il suit qu'il produit les courans électriques étudiés par M. Ampère, en se servant seulement des aimans. La troisième partie du mémoire est relative à un état particulier d'électricité que M. Faraday nomme *état électrotome*; il se réserve d'en parler dans une autre lettre. La quatrième partie du mémoire traite de l'expérience aussi curieuse qu'extraordinaire de M. Arago, qui consiste, comme on sait, à faire tourner un disque métallique sous l'influence d'un aimant. M. Faraday considère le phénomène qui se manifeste dans cette expérience comme intimement lié à celui de la rotation magnétique qu'il a eu le bonheur de trouver il y a dix ans. Il a reconnu que, par la rotation du disque métallique sous l'influence d'un aimant, on peut former dans la direction des rayons de ce disque des courans électriques en nombre assez considérable pour que le disque devienne *une nouvelle machine électrique*.

Faits observés par M. Becquerel. (*Séance de l'Institut du 23 janvier.*)

Ces faits établissent une analogie entre les courans produits par l'influence d'un aimant et les courans hydro-électriques par opposition aux courans thermo-électriques; ainsi, 1° les deux premiers ont lieu, quoique plus faiblement, quand une portion du circuit consiste dans un liquide aqueux, tandis que les courans thermo-électriques sont alors complètement interrompus.

2°. Un galvanomètre à mille tours d'un fil très-fin est très-sensible aux deux premiers courans et insensible au courant thermo-électrique. Un autre galvanomètre à trente tours de gros fil très-sensible au courant thermo-électrique l'est beaucoup moins aux deux autres.

On attribue généralement cette opposition à la tension plus grande dans les piles ou couples hydro-électriques, très-faible dans les piles ou couples thermo-électriques: alors il faut qu'il y ait une assez grande tension pour les courans produits par l'influence d'un aimant.

Faits proposés comme objet de recherche par M. Ampère à M. Becquerel, et qu'ils ont obtenus ensemble.

1°. Le milieu d'un aimant porté rapidement dans le cylindre creux produit une déviation trois ou quatre fois plus grande que celle qu'on obtient en y plaçant le pôle du même aimant.

2°. En sortant l'aimant du cylindre la déviation a lieu en sens contraire de celle qu'on a obtenue en l'entrant; elle a le même sens par quelque côté du cylindre creux qu'on retire l'aimant.

3°. En entrant et sortant ensuite l'aimant par des sauts successifs, on a des déviations à chaque saut; dans un sens depuis le pôle d'entrée jusqu'au milieu de l'aimant, en sens contraire de ce milieu au pôle de sortie.

4°. Tant que l'aimant est immobile dans le cylindre creux, il n'y a aucune action sur le galvanomètre, soit qu'on rompe ou rétablisse ses communications avec le cylindre creux.

5°. Si l'on place l'aimant dans le cylindre creux pen-

dant que cette communication est interrompue, on peut ensuite la rétablir sans qu'il y ait aucune action sur le galvanomètre; mais alors, en enlevant l'aimant, on a toute l'action qui aurait eu lieu dans le même cas, après l'action contraire produite par l'entrée de l'aimant pendant que la communication aurait été établie.

Expériences sur les Courans électriques produits par l'influence d'un autre courant; par M. Ampère.

Pendant mon séjour à Genève au mois de septembre 1822, M. Auguste de La Rive voulut bien m'aider dans les expériences que je désirais de faire sur la production d'un courant électrique par l'influence d'un autre courant; il eut la bonté de disposer dans son laboratoire tout ce qui m'était nécessaire pour ces expériences, dont les résultats furent publiés peu de temps après dans la Bibliothèque universelle et dans les Annales de Chimie et de Physique. Nous avions suspendu à un fil de soie très-fin dans le plan d'un fil conducteur revêtu de soie et formant des tours de spirale redoublés, un cercle de cuivre en dedans et très-près de ces tours. Nous présentions à ce cercle un fort aimant en fer à cheval, de manière qu'un des pôles se trouvait au dedans et l'autre au dehors du cercle. Dès que nous faisions communiquer avec la pile les deux extrémités du fil conducteur, le cercle était attiré ou repoussé par l'aimant, suivant le pôle qui répondait à l'intérieur du cercle; ce qui démontrait l'existence du courant électrique qui y était produit par l'influence du courant du fil conducteur. La découverte que vient de faire M. Faraday des courans électriques produits par l'influence d'un aimant, cou-

rans qu'avait obtenus Fresnel en 1820, mais qu'il n'avait pas cru suffisamment constatés par ses expériences, m'a porté naturellement à employer le galvanoscope multiplicateur, dont l'illustre chimiste anglais a fait usage, pour constater de nouveau et étudier dans toutes ses circonstances la production d'un courant électrique par un autre courant.

Les résultats ont été tels qu'il était facile de le prévoir, et l'identité des effets produits par une hélice ou par un aimant s'est soutenue dans tous les détails des phénomènes.

Ces expériences ont été faites avec un appareil dont la construction est due à M. Simon, préparateur du cours de physique générale et expérimentale au Collége de France. Il a vu le premier la production des courans électriques dans le cas que je vais décrire, nous en avons constaté ensemble les diverses circonstances.

L'instrument dont nous nous sommes servis se compose de trois hélices redoublées en spirale; la première est celle d'un galvanoscope ou multiplicateur de Schweiger; elle est destinée à agir sur deux aiguilles aimantées attachées ensemble, suivant deux lignes parallèles dans des directions opposées et suspendues par un fil très-fin, l'une au dedans, l'autre au-dessus de cette première hélice: ce galvanoscope est celui de l'appareil thermoscopique de M. de Nobili. La seconde consiste dans un fil de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre recouvert de soie et enveloppé sur un cylindre creux en bois, où il fait cent tours, dans un enfoncement pratiqué sur sa surface convexe comme la gorge d'une poulie. Les deux extrémités de ce fil communiquent avec les deux extrémités de celui du

galvanoscope, de manière qu'on puisse à volonté interrompre et rétablir cette communication. Je désignerai cette partie de l'appareil sous le nom de *cylindre électro-moteur*, parce que c'est lui qui fait mouvoir le galvanoscope quand il est influencé par un aimant. Dans mon appareil le creux de ce cylindre a 4 ou 5 centimètres de diamètre. La troisième hélice, celle dont le fil est en communication avec les deux extrémités de la pile, était formée d'un fil de cuivre recouvert de soie et de 1 millimètre de diamètre formant trois hélices en recouvrement l'une autour de l'autre ; ce fil faisait quatre cents tours, et il en résultait un cylindre électro-dynamique d'environ 16 centimètres de long et de 4 centimètres de diamètre. C'est cette partie de l'appareil que je désignerai dans ce qui suit en la nommant simplement l'*hélice*.

Nous nous sommes assurés qu'à la distance d'environ deux mètres, que la longueur des communications entre le galvanoscope et le cylindre électro-moteur nous permettait de mettre entre le galvanoscope et l'hélice, celle-ci n'exerçait aucune action sensible sur les aiguilles aimantées du galvanoscope.

Voici maintenant les résultats de nos expériences : l'hélice étant en communication avec la pile, et le galvanoscope avec le cylindre électro-moteur, 1° chaque fois qu'on place l'hélice dans ce cylindre, l'aiguille du galvanoscope est déviée précisément comme quand on y place un barreau aimanté, les pôles de l'hélice étant dans la même situation respective que ceux de l'aimant.

2°. Cette action est de même instantanée dans les deux cas, l'aiguille reprenant sa première position après quelques oscillations.

3°. En retirant l'hélice on observe une déviation égale en sens contraire de celle qui a eu lieu à l'entrée ; et qui a toujours lieu dans le même sens, quel que soit le côté du cylindre électro-moteur par lequel on retire l'hélice précisément comme quand on retire l'aimant du même cylindre.

4°. Cette action est également instantanée.

5°. Le sens du courant excité par l'hélice dans le cylindre électro-moteur est opposé à celui du courant de cette hélice, de même que celui qui y est excité par l'action de l'aimant a lieu en sens contraire des courans de cet aimant, conformément aux résultats obtenus par M. Faraday.

6°. Les actions qui, d'après les expériences que j'ai faites avec M. Becquerel, communiquées à l'Académie dans sa séance du 23 janvier dernier, ont lieu lorsqu'on fait entrer un aimant dans le cylindre électro-moteur par des sauts successifs et qu'on l'en fait sortir ensuite de la même manière, en sorte qu'une déviation se manifeste à chaque saut, dans un sens depuis une extrémité de l'aimant jusqu'à son milieu et en sens contraire depuis ce milieu jusqu'à l'autre extrémité ; ces actions, dis-je, sont produites avec toutes les mêmes circonstances en substituant une hélice à l'aimant, et l'on observe dans les deux cas qu'en portant rapidement le milieu, soit de l'aimant, soit de l'hélice, au centre du cylindre électro-moteur, on a une déviation égale à la somme de toutes celles qui ont lieu à chacun de ces sauts, en y comprenant la première déviation produite en plaçant dans le plan de ce cylindre l'extrémité seulement de l'hélice ou de l'aimant. Cette première déviation fait ce-

pendant une plus grande portion de la déviation totale qu'on obtient en y portant tout de suite leur milieu, lorsqu'on se sert d'une hélice, que quand on emploie un aimant, parce que tous les courans électriques de l'hélice sont de même intensité, tandis que l'intensité des courans de l'aimant est, comme je l'ai établi depuis long-temps, plus grande à son milieu qu'elle ne l'est vers ses extrémités.

7°. Tant qu'il n'y a point de changement dans la situation respective de l'hélice et du cylindre électro-moteur, on peut rompre ou rétablir la communication de ce cylindre et du galvanoscope sans qu'il y ait aucune action, comme quand il y a un aimant au lieu d'hélice.

8°. Mais si, après avoir placé l'aimant ou l'hélice dans le cylindre électro-moteur, la communication n'étant pas établie, et avoir ensuite rétabli la communication sans qu'il y ait aucune action d'après ce qui vient d'être dit, on vient à enlever l'aimant ou l'hélice, on a l'action de sortie précisément comme elle aurait eu lieu dans le cas où elle aurait été précédée d'une action d'entrée.

9°. On a, en se servant d'une hélice au lieu d'aimant, la possibilité d'anéantir et de recréer alternativement, sans la déplacer, l'action qu'elle exerce, en suspendant et rétablissant alternativement le courant électrique qui la parcourt, soit en interrompant et rétablissant alternativement la communication entre l'hélice et la pile, soit en enlevant les couples de la pile des vases remplis d'eau acidulée et en les y replongeant alternativement. Dans l'un et l'autre cas, la suspension du courant électrique et son rétablissement dans l'hélice produisent pré-

cisément les mêmes effets que l'on obtient en enlevant ou en replaçant, soit l'hélice, soit l'aimant, dans la spirale.

L'identité des actions produites par un aimant ou une hélice électro-dynamique ayant ses deux extrémités aux pôles de l'aimant, démontrée par tant d'expériences dans les circonstances les plus variées, et par les calculs qui en partant de la formule qui représente l'action de deux élémens de courans électriques, déduite uniquement d'expériences faites sur des courans électriques, donnent pour l'action mutuelle de deux aimans très-petits ou particules magnétiques, la même expression qu'on trouve en partant de l'ancienne hypothèse sur la nature des aimans; cette identité, dis-je, n'avait pas besoin des nouvelles preuves qui résultent de ces expériences, elle suffisait pour en prévoir les résultats; mais les physiciens n'en verront pas, je pense, avec moins de plaisir cette nouvelle vérification d'une théorie qui ramené tous les phénomènes magnétiques à ceux que produit l'électricité en mouvement.

Je me sers ici de cette expression parce que c'est celle qu'ont employée jusqu'ici tous les physiciens qui se sont occupés de ces phénomènes; car, comme je l'ai dit et imprimé plusieurs fois, cette identité est indépendante de l'idée qu'on se fait sur la nature de ce qui se passe dans le fil conducteur joignant les deux extrémités d'une pile de Volta.

En comparant les résultats de ces expériences avec celles de M. Arago, sur l'action qui s'exerce entre un aimant ou une hélice électro-dynamique et un disque métallique, lorsque leur position relative change,

soit parce qu'on fait osciller l'aimant ou l'hélice en présence du disque, soit parce qu'on fait tourner le disque, on voit qu'elles ne sont qu'une autre manifestation d'un même fait général, savoir que pendant que l'aimant ou l'hélice s'approche d'un corps conducteur, il s'y produit par influence un courant électrique instantané en sens contraire de celui de l'aimant ou de l'hélice, d'où résulte une action répulsive entre ces deux corps, et qu'au contraire lorsque l'aimant ou l'hélice s'écarte du corps conducteur, le courant électrique qui s'y forme par influence se renverse tout-à-coup, en sorte qu'il se trouve alors dans le même sens que celui de l'aimant ou de l'hélice, et qu'il y a attraction entre les deux corps.

Il est aisé de voir en effet que des trois actions reconnues par M. Arago dans les expériences dont nous venons de parler, l'une suivant la tangente de l'arc décrit par le point du disque en mouvement dont elle émane, l'autre perpendiculaire au plan du disque et la troisième suivant le rayon, la première vient de ce qu'il y a à la fois répulsion entre l'aimant ou l'hélice et les points du disque qui vont en s'en approchant, attraction entre l'aimant ou l'hélice et les points du disque qui vont en s'en éloignant, et que ces deux actions tendent également à faire suivre, soit à l'aimant, soit à l'hélice, le mouvement du disque.

Quant aux deux autres actions, l'une perpendiculaire au plan du disque, l'autre suivant le rayon, elles résultent évidemment de ce que les courans électriques produits par influence pendant que les points du disque s'approchent de l'aimant ou de l'hélice subsistent encore, ainsi que la répulsion qui en résulte, à l'instant où ils se

trouvent précisément vis-à-vis, puisqu'ils ne se renversent qu'ensuite et à mesure qu'ils s'en éloignent; d'où il suit que tous ces points, situés sur le rayon correspondant du disque, repoussent, soit l'aimant, soit l'hélice, ce qui produit une répulsion perpendiculaire au plan du disque et une force parallèle à ce rayon tendant vers la circonférence ou vers le centre, suivant que la distance entre le centre du disque et l'extrémité de l'aimant ou de l'hélice sur laquelle ils agissent est plus ou moins grande.

Sur la Force électro-motrice du Magnétisme, par MM. L. Nobili *et* V. Antinori.

(Traduit dell Antologia di Firenze.)

M. Faraday a découvert récemment une nouvelle classe de phénomènes électro-dynamiques; il a présenté à ce sujet à la Société royale de Londres un Mémoire qui n'a pas encore été publié, et que nous connaissons seulement par la simple notice que M. Hachette communiqua à l'Académie des Sciences de Paris, d'après une lettre qu'il avait reçue de M. Faraday lui-même. Cette relation nous inspira subitement le désir, à M. le chevalier Antinori et à moi, de répéter l'expérience fondamentale et de l'étudier sous divers aspects. Comme nous nous flattons d'être parvenus à des résultats de quelque importance, nous nous hasardons à les publier sans autre préambule que la notice même qui a servi de point de départ à nos recherches (suit la notice que nous avons déjà donnée page 402).

[redacted]

§ Ier. *Magnétisme ordinaire.*

Nous n'avons eu besoin d'aucun tâtonnement pour réussir dans l'expérience de M. Faraday. Les premières spirales que nous avons approchées de l'un des pôles d'un aimant nous ont présenté à l'instant leur influence sur le galvanomètre. Nous avons observé successivement trois faits différens. Au moment où l'on approche la spirale, on voit en premier lieu l'aiguille de l'instrument dévier d'un certain nombre de degrés, ce qui indique la présence d'un courant excité par le magnétisme dans la spirale elle-même, mise préalablement en communication avec le galvanomètre. Ce courant dure très-peu; il s'éteint complètement, comme le démontre le retour de l'index à sa position ordinaire d'équilibre; c'est la seconde observation. Enfin la troisième a lieu quand on retire la spirale du voisinage de l'aimant. Alors l'aiguille du galvanomètre dévie du côté opposé à sa première déviation, indiquant par là le développement d'un courant contraire au courant excité dans le premier instant.

En essayant une spirale en forme d'anneau placée entre les pôles d'un aimant en fer à cheval, nous avons observé une action beaucoup plus faible que celle qui se manifeste sur le même anneau quand on met en contact avec l'aimant son armure, ou quand on détache brusquement cette armure. Ce fait nous a suggéré l'idée d'enrouler autour d'un aimant de cette forme un fil de cuivre couvert de soie comme à l'ordinaire, pour obtenir ainsi un appareil toujours disposé pour l'expérience dont

il s'agit. Alors la spirale destinée à ressentir l'influence magnétique se trouve ployée autour de l'aimant, et la cause immédiate du phénomène réside dans l'armure à raison de la propriété dont jouit ce morceau de fer doux de s'aimanter et de se désaimanter rapidement. Quand on détache l'armure, la spirale qui était en présence de ce fer fortement aimanté, se trouve instantanément soustraite à l'influence de cette action; on reproduit ainsi le cas d'une spirale approchée d'abord, puis éloignée de l'aimant. Quand, au contraire, on replace l'armure aux pôles du fer à cheval, on reproduit précisément le cas d'un aimant qu'on approche d'une spirale, puisque le morceau de fer doux devient magnétique au moment même où il s'attache aux pôles qui l'attirent.

Cette disposition de l'appareil, outre qu'elle augmente sa sensibilité, jouit d'un autre avantage, celui de procurer au physicien un réservoir constant d'électricité voltaïque. L'utilité d'un courant invariable se fait sentir dans de pareils recherches, et si les courans thermo-électriques offrent un moyen plausible de satisfaire à cette nécessité, ainsi que je l'ai montré ailleurs (1), cependant le nouveau moyen que nous offrent maintenant les aimans couverts de spirales électro-dynamiques n'est point à dédaigner; ici le courant est toujours prêt à se manifester. Supposons qu'on laisse comme à l'ordinaire

(1) Ce procédé consiste dans l'emploi d'un élément thermo-électrique composé, comme à l'ordinaire, de deux métaux différens, soudés en deux points, l'une des soudures étant maintenue à 0°, l'autre à 80° (Nobili, *Annales de Chimie et de Physique*, février 1830, p. 130.)

l'armure attachée à l'aimant, et l'on n'aura qu'à la détacher pour obtenir, au moyen de la spirale, la manifestation de ce courant qui existait dans un état pour ainsi dire latent. Quand cet instrument ne servirait qu'à indiquer le degré de sensibilité des différens galvanomètres dont un physicien doit être pourvu pour différentes sortes de recherches, le nouvel appareil serait ici d'un usage meilleur que tout autre, car il n'exige aucun préparatif au moment où l'on veut l'employer.

Il y a deux moyens de s'en servir, soit en détachant l'armure, soit en la rattachant. Quand les deux mouvemens se font avec la même vitesse, et précisément en regard des mêmes points de l'aimant, on obtient au galvanomètre des déviations en sens contraire, mais précisément de la même valeur. Toutefois l'action de détacher l'armure est toujours également instantanée et doit être préférée à cause de la constance de l'effet à l'autre mode d'observation qui exigerait, pour offrir des circonstances toujours identiques, un mécanisme qu'il serait superflu non seulement d'exécuter, mais même d'imaginer. Pour peu que l'on ait soin de tenir l'armure précisément dans la même position relativement à l'aimant, on obtiendra toujours, en la détachant, la même déviation au galvanomètre ; résultat précieux, nous le répétons, applicable dans une infinité de circonstances, et propre peut-être à donner la mesure de la force des aimans puissans avec plus d'exactitude que le moyen ordinaire, qui consiste à chercher le poids qu'ils peuvent supporter.

La disposition dont nous venons de parler est très-avantageuse, mais est-elle véritablement celle qui produit le plus grand effet électro-dynamique ? Il en existe une

qui lui est beaucoup supérieure ; elle consiste à appliquer la spirale électro-dynamique à la partie centrale de l'armure vers le milieu de l'intervalle qui sépare les deux pôles de l'aimant en fer à cheval ; dans cette situation, une spirale d'un petit nombre de tours donne un effet supérieur à celui qui résulte d'un nombre de tours beaucoup plus grand disposés autrement. Voici donc comment il convient d'opérer pour tirer d'un aimant tout le parti possible : on couvrira de fil toute la partie centrale de l'armure et l'on ne laissera à découvert que les extrémités afin qu'elles puissent s'appliquer au pôle de l'aimant. La forme ordinaire de l'armure ne se prête pas trop bien à recevoir autour de sa surface cette espèce de gros anneau électro-dynamique. En modifiant cependant cette forme comme il convient, le fil s'y adapte très-facilement, et l'on obtient ainsi les effets à leur *maximum* d'intensité. La raison en est évidente ; en effet, il faut satisfaire à ces deux conditions : l'une que la spirale éprouve toute l'influence des forces magnétiques ; l'autre, que cette influence vienne à cesser dans le plus court espace de temps possible. Or le fil enveloppé autour de l'armure est évidemment dans la position la plus favorable pour concentrer en lui la force magnétique, et cette force lui manque subitement au moment de la séparation, comme la seconde condition l'exige.

Spirales de divers métaux.

Nous avons opéré sur quatre métaux, cuivre, fer, bismuth et antimoine. Le fer était intéressant parce qu'il est le premier parmi les métaux magnétiques ; le bismuth

et l'antimoine à cause de la place qu'ils occupent dans l'échelle thermo-magnétique. Les expériences faites dans des circonstances à peu près semblables ont conduit à ce résultat que le cuivre est le plus actif et le plus puissant de ces métaux sous le point de vue qui nous occupe, le fer se place après à une petite distance, vient ensuite l'antimoine et ensuite le bismuth. A dire vrai, la fragilité de ces deux derniers métaux ne nous a permis de leur donner la figure de spirales qu'en les fondant sous cette forme. A ce moyen, qui était long et difficile, nous en avons substitué un autre; nous avons fabriqué des spirales quadrangulaires avec de petites verges des susdits métaux, soudées à leurs extrémités, ou même simplement pressées les unes contre les autres pour assurer le contact. Il est inutile d'avertir que pour rendre les résultats comparables on donnait aux spirales de cuivre et de fer la même forme quadrangulaire.

§ II. *Étincelle magnétique.*

La relation publiée par M. Hachette dit, *que dans un cas particulier*, M. Faraday a obtenu une étincelle. Cette phrase ne donne aucune lumière, et elle met plutôt en doute la constance d'un phénomène aussi extraordinaire; cela toutefois ne nous a pas détournés de le rechercher, et nous avons été assez heureux pour réussir au-delà de nos espérances. Voici les vues théoriques qui nous ont conduits à cet important résultat, lequel, nous le dirons clairement, ne nous inspirait au commencement qu'un faible degré de confiance.

La pile ne donne d'étincelle que quand elle est com-

posée d'un certain nombre de couples voltaïques; un seul élément à la Wollaston la produit, et quand il est d'une certaine activité, il la fait naître constamment à la surface du mercure, à laquelle aboutissent les fils destinés à fermer le circuit. Dans les piles voltaïques douées d'un certain degré de tension électrique, l'étincelle part des pôles zinc et cuivre, aussi bien lorsqu'on ferme que lorsqu'on ouvre le circuit. Sur un seul élément à la Wollaston la tension est extrêmement faible, et l'étincelle n'a lieu que dans une seule circonstance, au moment où le circuit est interrompu. Dans ce moment le courant, qui était déjà en mouvement, s'accumule au point de l'interruption, jusqu'à y acquérir la tension nécessaire pour lancer l'étincelle; une telle tension manque dans l'autre cas quand on ferme le circuit, et par conséquent aucune étincelle ne s'élance.

Les courans qui se forment dans la spirale électro-dynamique en vertu du magnétisme, ne circulent que dans le seul moment où la spirale s'approche d'un aimant ou s'en éloigne. De là nous tirâmes la conclusion que c'était dans un de ces deux momens que devait s'ouvrir le circuit de la spirale pour tenter l'expérience de l'étincelle.

Ainsi nous avions déjà spéculativement fixé nos idées relativement à la disposition la plus favorable des spirales électro-dynamiques; il ne nous restait donc qu'à choisir un bon aimant en fer à cheval, à envelopper l'armure de fil de cuivre d'après le mode indiqué, à faire plonger dans une tasse remplie de mercure les extrémités de ce fil, et ensuite à soulever l'une ou l'autre de ces extrémités au moment où l'on attachait l'armature à l'aimant, ou, ce qui revient au même, au moment où on la déta-

chait. Lorsque deux personnes opèrent sans aucun mécanisme, il arrive le plus souvent que l'expérience ne réussit point. Mais quand les deux mouvemens sont simultanés, ce qui arrive de temps en temps, on a la satisfaction de voir une étincelle qui ne laisse rien à désirer. Telle fut la méthode qui nous fit voir la première étincelle. Mais ce beau résultat méritant d'être reproduit à plaisir, réclamait un appareil *ad hoc*. Après différentes dispositions plus ou moins compliquées, nous nous sommes arrêtés à la suivante qui, à l'avantage de réussir, réunit suivant nous le plus grand degré de simplicité.

Tout l'artifice se trouve réuni sur l'armature de l'aimant. Cette pièce, qui a la forme d'un parallélipipède, porte dans son milieu la spirale électro-dynamique, invariablement liée avec elle par deux attaches de laiton, à la distance convenable pour que ces attaches et tout le système puissent entrer dans l'intervalle qui sépare les pôles du fer à cheval, lorsque l'armature s'attache, comme à l'ordinaire, à l'aimant. Les extrémités de la spirale communiquent alors chacune à chacun des pôles au moyen de deux petits ressorts fixés à l'armature, et qui pressent un peu les pôles même, quand l'armature est à sa place. Pour laisser un espace suffisant au contact des extrémités de la spirale, l'armature est plus amincie qu'à l'ordinaire : elle ne couvre qu'environ la moitié des pôles. Le reste est touché par les ressorts qui sont isolés de l'armature, parce que, dans cette disposition, le fer à cheval est seul chargé de compléter et de fermer le circuit électro-dynamique. Supposons l'armature attachée à l'aimant; les ressorts sont en contact avec les pôles et

le circuit est fermé par l'aimant, par conséquent entièrement métallique. Détachons l'armature, et le circuit s'ouvre en deux endroits. Or c'est en ces deux points où l'interruption a lieu, entre les ressorts et les pôles, que l'étincelle part toujours ou presque toujours. Quand l'effet n'a pas lieu, cela tient à ce que l'interruption ne se fait pas convenablement; il est du reste si facile de répéter l'expérience, qu'il serait superflu de chercher un mécanisme qui remédie à un inconvénient qui se répare avec tant de facilité.

Dans cet appareil, la spirale enroulée autour de l'armature est de cuivre. En la construisant avec un fil de fer, on obtient également l'étincelle. Cette substitution était intéressante pour reconnaître si l'influence magnétique ordinaire que l'aimant exerce sur le fil de fer était de nature à modifier l'autre genre d'action, l'action électro-dynamique. Il ne paraît pas que ces deux espèces de force aient l'une sur l'autre une influence quelconque. Cependant, avant de l'affirmer positivement, il faudrait d'autres essais que nous entreprendrons plus à loisir.

§ III. *Magnétisme terrestre.*

Nous avons pris un tube de carton, de deux pouces de diamètre environ, de quatre pouces de longueur; nous avons enroulé autour de ce tube un fil de cuivre isolé, long de 40 mètres, dont les deux extrémités pouvaient librement être mises, au besoin, en communication avec les pôles d'un galvanomètre. Les extrémités du cylindre étaient dressées et aplanies de manière que le

cylindre pût se tenir verticalement sur une table, dans un sens comme dans l'autre, ce qui permettait de le retourner à volonté.

On sait qu'un cylindre de fer doux placé parallèlement à l'aiguille d'inclinaison éprouve l'influence du magnétisme terrestre ; la partie inférieure acquiert le pôle nord, la partie supérieure le pôle austral opposé. C'est un phénomène de position qui se reproduit toujours de la même manière sur cette espèce de fer aussi incapable de conserver par lui-même le magnétisme qu'il a reçu, que disposé à recevoir une nouvelle aimantation, dans quelque sens qu'on tende à la développer.

A notre latitude, l'inclinaison de l'aiguille est d'environ 63°. Le tube de carton couvert de sa spirale électro-dynamique étant placé dans cette direction, nous y avons introduit un cylindre de fer, et, au moment de cette introduction, le galvanomètre nous a manifesté le mouvement dû à la présence d'un courant excité par le magnétisme. En retirant le cylindre, nous avons obtenu le mouvement contraire ; il n'y a donc aucun doute que le magnétisme terrestre ne suffise pour développer à lui seul des courans électriques. On ne doit pourtant pas dissimuler ici une circonstance, c'est que leur développement est produit dans l'expérience que nous venons de rapporter à l'aide d'un agent intermédiaire, le fer doux que l'on introduit dans la spirale ; cela est incontestable. Mais il est vrai aussi qu'il n'est pas absolument indispensable de recourir à cet auxiliaire pour obtenir des signes manifestes de l'influence dont il s'agit. Plaçons notre spirale cylindrique de telle manière que l'axe du cylindre soit parallèle à l'aiguille d'inclinaison ;

puis renversons-la dans le méridien magnétique en lui faisant faire une demi-révolution, et nous verrons apparaître sur le galvanomètre des indices du courant excité dans la spirale par la seule influence du magnétisme terrestre.

Pour reconnaître cet effet, il n'est pas même nécessaire de s'assujettir à placer rigoureusement le cylindre dans la direction de l'inclinaison magnétique. Le phénomène réussit également dans une position verticale; l'effet est seulement moindre, mais toujours assez prononcé pour qu'on ne puisse être induit en erreur.

Nous avons essayé trois fils de cuivre de différentes grosseurs; le plus fin avait un demi-millimètre de diamètre, le moyen deux tiers, le plus gros un millimètre entier. Les effets ont augmenté avec la grosseur des fils. Le premier nous a donné des déviations de 2 à 4°, le second de 4 à 8°, le troisième de 10 à 20°. Pour obtenir ces grands mouvemens on emploie l'artifice connu, qui consiste à intervertir le courant au moment le plus propice, moment que l'expérience répétée plusieurs fois indique facilement à l'observateur.

Dans l'état actuel de la science, c'est certainement là le courant obtenu de la manière la plus simple. Il est entièrement dû au magnétisme terrestre, et ce magnétisme est répandu sur tout le globe. Nous nous réservons d'étudier la manière d'agrandir l'effet et d'en faire même quelque utile application, si certains appareils que nous projetons, répondent à notre attente. La pensée qui se présente la première serait d'en profiter pour la mesure des intensités magnétiques terrestres; mais de quelle précision sera jamais susceptible ce nouveau genre

d'instrument, c'est là ce qui nous reste à déterminer.

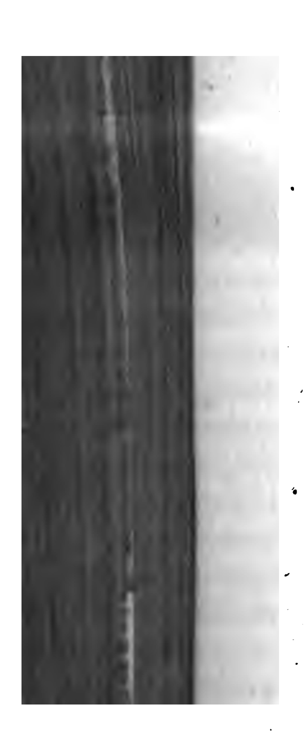
Le galvanomètre que l'on doit employer dans l'expérience rapportée dans ce paragraphe, doit être excessivement sensible. Je répéterai à cette occasion ce que j'ai dit ailleurs de cette sorte d'instrument; il y en a deux espèces que l'on doit employer pour obtenir le plus grand effet, l'une quand il s'agit de courans hydro-électriques, l'autre quand il s'agit de courans thermo-électriques. Le galvanomètre de mon thermo-multiplicateur est précisément celui qu'il convient de choisir dans ce nouveau genre de recherches (1). On en prévoit la raison en observant que les nouveaux courans de Faraday se développent dans des circuits entièrement métalliques, comme les courans thermo-électriques du docteur Seebeck, et, comme ces derniers, ils passent difficilement au travers des conducteurs humides.

Tension électrique.

Les tentatives que nous avons faites jusqu'ici sur le nouveau genre de courans pour obtenir à l'électromètre les signes ordinaires de tension, ne nous ont conduits à aucun résultat positif. Du reste, les moyens que nous avons employés sont très-loin de nous satisfaire pleinement. Nous en préparons de nouveaux pour attaquer la question avec des armes plus décisives; nous étendrons alors nos recherches aux appareils thermo-électriques eux-mêmes; ils méritent d'être étudiés sous ce rapport,

---

(1) Nobili, *Biblioth. univ.*, juillet 1830, p. 275.



Les nouveaux courans (
que difficilement, au trave
La notice en fait mention,
on peut le vérifier avec la p
duisant dans le circuit des
un conducteur de cette es
courans connus, j'ai démon
décomposition chimique q
ducteurs liquides, et que,
rans, la décomposition est
condition de leur passage a
probable que les nouveaux
duire le phénomène de la d
pas oublier leur caractère
qu'un temps très-court. Je
sa courte durée, suffit pour
hasarderai rien de plus avan

des muscles, dans les saveurs aigres et acidules sur la langue, dans les lueurs qui affectent la vue. Pour obtenir ces effets, il est de nécessité absolue que l'électricité pénètre dans nos organes qui appartiennent à la classe des conducteurs humides. Ce passage, nous l'avons déjà vu, est très-difficile pour les nouveaux courans; cependant la grenouille, placée dans le circuit de nos spirales électro-dynamiques enroulées autour des armatures des aimans, s'agitte très-vivement, chaque fois que l'on attache ou que l'on détache ces armatures. L'expérience est curieuse et instructive; curieuse, à cause de convulsions aussi énergiques occasionnées par l'action immédiate du magnétisme; instructive, parce qu'elle confirme le passage de ce courant au travers des conducteurs humides, et parce que de plus elle démontre que la grenouille reste dans tous les cas le plus sensible des galvanoscopes (1). C'est ici l'occasion de faire remarquer encore une fois ce que j'ai énoncé dans un autre écrit au sujet de la découverte du docteur Seebeck. Il n'était pas nécessaire, disais-je, de connaître la découverte d'OErsted et celle du galvanomètre, venue immédiatement après, pour arriver à celle des courans thermo-électriques (2); il suffisait pour la faire ressortir, de la grenouille convenablement mise en expérience; et maintenant j'ajoute, qu'il suffisait de cet animal tellement sensible pour nous révéler les nouveaux courans de Faraday. Si ce n'est pas par cette voie qu'on est arrivé à ces deux découvertes,

---

(1) *Biblioth. univ.*, t. XXXVII, p. 10.

(2) *Biblioth. univ.*, même passage.

il n'en est pas moins vrai qu'on pouvait les faire à l'aide seulement de cet instrument naturel qui étonna l'Europe au premier temps du galvanisme.

§ VI. *Magnétisme de rotation.*

Qu'arrive-t-il quand on approche une spirale électro-dynamique d'une barre magnétique? Il se forme dans les spires successives un courant qui revient sur lui-même en parcourant à travers le fil un circuit que nous supposons continu. Maintenant, au lieu de la spirale, soumettons à l'influence dudit pôle une masse de cuivre; qu'arrivera-t-il dans ce cas-là? La raison veut qu'on admette dans cette masse le même développement de courans, avec la seule différence que dans la spirale ils ne pouvaient pas rentrer en eux-mêmes sur chacune des spires, tandis qu'ici où il est question d'une masse continue, les courans rentreront en droiture sur eux-mêmes sur le cercle ou la zône de matière dans laquelle l'influence magnétique les détermine, et ces courans, dans l'état actuel de la science, ne peuvent être considérés eux-mêmes que comme la conséquence d'un mouvement de même nature que celui qui s'exécute autour des molécules du métal magnétique. L'induction semble assez naturelle, et pour lui donner plus de certitude, nous avons fait les expériences suivantes. On a pris un anneau de cuivre, et à l'extrémité d'un de ses diamètres, on a soudé le fil conjonctif destiné seulement à communiquer avec le galvanomètre; cet anneau étant placé sous un aimant en fer à cheval, dans le lieu même où nous introduisions notre spirale électro-dynamique, il s'est à l'instant manifesté au galvanomètre le

mouvement dû à la présence de courans excités par le magnétisme sur l'anneau de cuivre.

Nos idées étant ainsi fixées sur les courans circulaires que nous pensions devoir se développer dans la masse de cuivre sous l'influence du pôle magnétique, nous passâmes à la question du magnétisme de rotation, admirable découverte de M. Arago. Ici on a des pôles magnétiques en présence d'un disque, et le disque, au lieu d'être immobile comme dans le cas précédent, est dans un mouvement continuel autour de son propre centre. Cette dernière condition est la seule que l'on ajoute ici; on voit qu'elle compliquera infiniment le résultat du phénomène, mais qu'au fond il ne devra arriver rien de nouveau. Dans tous les cas, il s'agira de courans développés par le magnétisme dans le point du disque sur lequel ce magnétisme influe directement. Cette partie du disque est emportée par la rotation et remplacée par une autre, qui éprouve à son tour la même influence, dont l'effet est de produire des courans toujours en sens contraire de ceux que l'on suppose exister dans le pôle magnétique. Ces courans, du reste, par leur nature, tendent à se renverser dès qu'ils sont éloignés de la cause qui les développe, et ils se renverseront en effet toutes les fois que la vitesse de rotation le leur permettra. La théorie de cette espèce de magnétisme nous semble mûre; nous chercherons à en développer, avec plus de détails, les principes dans un écrit spécial, nous bornant à signaler ici le caractère particulier qui la distingue de toute autre, et par lequel elle ne pouvait pas être attaquée avec avantage avant la découverte de M. Faraday. Ce caractère ne consiste pas seulement à ne durer

qu'un moment, propriété qui appartient aussi au fer doux; il consiste dans l'existence d'un double magnétisme *inverse et direct;* inverse au moment où il se produit en présence de la cause extérieure, direct au moment où cette cause disparaît.

M. Faraday considère le magnétisme de rotation de M. Arago comme entièrement lié à un phénomène qu'il a découvert il y a dix ans. *Il reconnut alors, comme le dit la notice, que par la rotation d'un disque métallique sous l'influence d'un aimant, on peut donner naissance, dans la direction des rayons de ce disque, à des courans électriques en quantité assez considérable pour que ce disque devienne une nouvelle machine électrique.* Nous ignorons entièrement comment M. Faraday a reconnu ce fait, et nous ne savons pas comment un résultat de cette nature a pu rester si long-tems généralement ignoré et pour ainsi dire oublié dans les mains de l'auteur de la découverte. Du reste, il y a là pour nous quelque chose de problématique, et, avant de passer outre, nous rapporterons l'expérience que nous avons faite à ce sujet.

Supposons que l'on fasse tourner un disque de cuivre, et qu'ayant préparé deux longs fils de même métal, on les mette d'un côté en communication avec le galvanomètre; qu'en même temps on tienne avec les mains les autres extrémités de ces fils en contact avec le disque, l'une près du centre, l'autre vers la circonférence aux deux bouts d'un même rayon; le disque en tournant échauffe les pointes du fil contre lesquelles il frotte, mais il ne les échauffe pas également. La plus échauffée est celle qui touche le disque près de la circonférence; la

moins échauffée, celle que l'on maintient près du centre. Cette différence de température suffit pour déterminer un courant électrique capable de faire tourner l'aiguille du galvanomètre et de la fixer sur un certain degré de la division, après quelques oscillations comme à l'ordinaire. Cet index une fois tranquille, approchons un aimant en fer à cheval, de telle manière qu'il embrasse le disque sans gêner son mouvement de rotation ; alors on verra à l'instant la déviation de l'index augmenter ou diminuer suivant que les pôles agiront dans un sens ou dans l'autre : cet effet est une preuve certaine de l'existence des courans développés dans le disque par la présence de l'aimant. Mais, de ce que les fils conducteurs qui communiquent au galvanomètre aboutissent par leurs pointes aux extrémités d'un rayon du disque, en conclurons-nous que c'est précisément dans cette direction qu'existent les courans produits par le magnétisme ? Nous ne le croyons pas par les raisons déduites plus haut ; et quand on devrait admettre avec M. Faraday cette espèce d'irradiation de courans électriques, il existerait encore pour nous une très-grande différence entre le mode de développement d'électricité et le mode de production dans nos machines électriques ordinaires. Il y a là une lacune à remplir, dans ce passage d'un excellent conducteur, comme le disque métallique de M. Arago, à un conducteur très-mauvais comme le plateau de verre de nos machines. Du reste, ces réflexions qui nous sont propres ne diminuent en rien le mérite de la découverte de M. Faraday. C'est une des plus belles de notre temps, soit qu'on la considère en elle-même et à raison de la grande lacune qu'elle sert à remplir, soit à raison des

lumières qu'elle répand sur diverses théories, et spécialement sur celle du magnétisme de rotation.

Nous désirons que ces premières recherches répondent au vif intérêt que nous avons pris à la nouvelle branche d'électricité dynamique; nous n'avons qu'un seul regret, celui d'être entrés dans cette carrière avant de connaître tous les pas qu'y aura pu faire l'illustre physicien qui l'a ouverte.

(Au Muséum de Florence, 31 janvier 1832.)

NOTE *de* M. DUMAS *sur diverses Combinaisons de l'Hydrogène carboné.*

J'ai publié, il y a quelques années, un travail sur les éthers conjointement avec M. Boullay; les résultats principaux qu'il renferme ont pour objet de faire considérer l'hydrogène bicarboné comme une base capable de s'unir à l'eau et aux acides. Ces résultats ont éprouvé quelques objections, non pas relativement aux faits en eux-mêmes, mais à l'égard de la théorie générale qui sert à les grouper. Je viens aujourd'hui, par un nouvel exemple, confirmer ces lois et leur donner plus d'étendue.

Il existe dans le camphre artificiel un nouvel hydrogène carboné reconnu par M. Oppermann. Un volume de ce corps que je désigne sous le nom de *camphogène*, renferme 10 volumes de carbone et 8 volumes d'hydrogène.

Un volume de camphogène et un demi-volume de vapeur d'eau produisent *l'essence de térébenthine*, combi-

naison qui ressemble ainsi à l'éther sulfurique ordinaire.

Un volume de camphogène et un volume d'acide hydrochlorique produisent le *camphre artificiel*, composé qui ressemble par là à l'éther hydrochlorique.

Le camphogène peut se combiner en plusieurs proportions avec l'oxigène.

Un volume de camphogène uni à un demi-volume d'oxigène constitue le *camphre ordinaire*, combinaison analogue au protoxide d'azote pour le mode d'union des élémens.

Le camphre ordinaire est une base.

Un volume de camphre ordinaire et un volume d'acide hydrochlorique forment un hydrochlorate neutre de camphre.

Quatre volumes de camphre ordinaire et une proportion d'acide nitrique constituent *l'huile de camphre* des anciens chimistes, le nitrate de camphre bibasique et anhydre.

L'acide sulfurique en agissant sur le camphre forme des produits plus compliqués.

Le chlore exerce sur le camphre une action forte, mais je n'ai pas encore pu démêler la nature des produits qui en résultent.

Deux volumes de camphogène et cinq volumes d'oxigène produisent l'*acide camphorique*.

Ces déterminations changeraient un peu de forme si les analyses de MM. Liebig et Oppermann doivent être préférées à mes propres résultats. Dans des recherches d'une nature aussi délicate, il est difficile de prononcer. Le corps que je nomme *camphogène* serait formé, suivant leurs analyses, de 12 vol. de carbone et de 9 vol.

d'hydrogène. Dans ce cas, la *cholestérine* serait un hydrate de ce corps; les acides *caprique* et *caproïque* seraient des combinaisons analogues au deutoxide d'azote et à l'acide nitreux. Si je ne me suis pas trompé, ces corps appartiendront au contraire à une nouvelle série analogue de celle du camphogène.

Ces déterminations suffisent pour montrer que le moment n'est pas éloigné où la majeure partie des substances organiques va se trouver classée méthodiquement d'après les mêmes bases que la chimie minérale.

Bulletin *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du 17 octobre.

M. le Ministre du commerce et des travaux publics envoie l'ordonnance royale par laquelle l'élection de M. Dutrochet, comme membre de la section d'économie rurale, est approuvée.

M. Haldat adresse des recherches sur l'incoërcibilité du fluide magnétique.

M. Warden présente un Mémoire sur des îles découvertes dans la mer du Sud par M. Morell, capitaine américain.

M. Jomard lit un Mémoire sur les nouvelles découvertes faites par les frères Sander dans l'Afrique équatoriale, et sur les conséquences probables qui doivent en résulter.

L'Académie va au scrutin pour la place vacante dans la section de Mécanique. Sur 42 votans, M. Hachette réunit 37 voix. Son élection sera soumise à l'approbation du Roi.



M. Bory de Saint-Vincent lit un Mémoire sur les travaux de la commission scientifique de Morée.

M. Dugès lit l'extrait d'un Mémoire intitulé : Conformité organique dans l'échelle animale.

Séance du 24 octobre.

On reçoit un Mémoire sur l'acoustique par M. Scheibler de Crevell ; un Mémoire sur les degrés inférieurs d'oxigénation du chlore par M. Soubeiran ; une Lettre de M. Stürner qui remercie l'Académie du prix qu'elle lui a décerné ; une Lettre analogue de M. Burdach.

M. Douville renonce au rapport qu'il avait demandé sur son voyage dans l'intérieur de l'Afrique.

M. Julia de Fontenelle communique des observations sur les conditions de la dissolubilité de la gélatine dans l'eau bouillante, qui ne peut avoir lieu facilement sans l'intervention d'un oxide ou de l'ammoniaque.

M. Simon, bibliothécaire de Saint-Dié, transmet des renseignemens sur un prétendu dragon dont parle don Calmet dans un article du journal de Verdun de 1751 ; il envoie le dessin de la tête de cet animal qui était joint au manuscrit de la dissertation de Calmet, mais qui n'a pas été gravé ; il est manifeste que c'est la figure d'une tête de cochon.

Un paquet cacheté, déposé par MM. Houton Labillardière et Boutron Chalard, est admis pour être déposé au secrétariat.

Même décision est prise relativement à un autre paquet cacheté intitulé : Propreté, Salubrité, par M. J. Vincent, et pour un troisième intitulé : Notes sur les machines à vapeur, par M. Voizot.

M. de Humboldt communique à l'Académie une lettre de M. Kuppfer, membre de l'Académie de Saint-Pétersbourg, adressée à M. Arago. Cette lettre renferme un grand nombre d'observations intéressantes sur le magnétisme terrestre, la météorologie de l'Asie, les positions astronomiques, et sur la non-contagion du choléra à Saint-Pétersbourg.

Le voyage de M. de Humboldt en Sibérie a donné une

vive impulsion aux recherches sur les trois manifestations du magnétisme terrestre (l'inclinaison, la déclinaison et l'intensité) dans la partie orientale de l'ancien continent. M. Kuppfer annonce que la ligne d'observations correspondantes des variations horaires établie par M. de Humboldt, s'étend à présent (grâce aux soins de l'Académie de Saint-Pétersbourg) jusqu'à Pékin. L'astronome M. Fuss, frère du secrétaire perpétuel, a accompagné la mission qui part tous les dix ans pour la Chine. Une maison magnétique, semblable à celles qui existent déjà à Paris, Berlin, dans les mines de Freiberg, à Saint-Pétersbourg, Kazan et Nicolaeff en Crimée, a été construite à Pékin. M. Fuss, dans une lettre datée de Pékin le 22 avril 1831, annonce les observations astronomiques, magnétiques, barométriques et thermométriques que déjà il a pu faire à Pékin depuis le solstice d'hiver. Les observations météorologiques et de variations horaires du magnétisme seront continuées, après le départ prochain de M. Fuss, par M. Kowanko, jeune officier des mines très-instruit, qui restera dix ans à Pékin.

M. Kuppfer a fait récemment l'observation curieuse qu'un barreau aimanté perd une partie considérable de sa force aussi bien lorsqu'on l'expose à une température au-dessous de la plus basse température, que lorsqu'on l'expose à une température plus haute. Le même physicien est occupé d'une série importante d'observations sur les variations diurnes de l'inclinaison et de l'intensité, découvertes par M. Arago.

M. Girard achève la lecture de son Mémoire intitulé : Recherches sur les établissemens des bains publics à Paris.

M. Brongniart donne lecture d'un Mémoire de M. Constant Prévost sur le volcan de l'île nouvelle qui s'est montrée entre la Sicile et l'île de Pantélaria.

Séance du 31 *octobre.*

M. Werner adresse les trois premières livraisons d'un ouvrage qu'il publie sur les perroquets découverts depuis la publication de Levaillant.

M. Lauth envoie les planches d'un ouvrage inédit sur



la structure du testicule humain qu'il espère publier prochainement, et fait connaître le résultat de ses recherches.

M. Poisson fait un rapport favorable sur un Mémoire de M. Coriolis ayant pour titre : *Mémoire sur le principe des forces vives dans les mouvemens relatifs des machines*.

M. Cuvier, au nom d'une Commission, rend un compte très-avantageux du travail de M. Deshayes, intitulé : Tableaux comparatifs des coquilles vivantes avec les coquilles fossiles des terrains tertiaires de l'Europe.

M. Cordier fait un rapport sur un mémoire de M. Voizot relatif aux chaudières à vapeur.

M. Duhamel lit un Mémoire sur la conductibilité intérieure et extérieure de la chaleur dans les corps solides.

M. Fourcault lit un Mémoire intitulé : De l'importance des travaux de synthèse ou de coordination dans l'étude des sciences physiques et physiologiques.

M. Félix Dubois, député, adresse des échantillons de soie grège, teinte à la filature par M. Bonneville fils, du pont d'Aubenas (Ardèche).

M. Bennati lit un Mémoire intitulé : Mémoire sur quelques maladies des organes de la voix.

Séance du 7 novembre.

Le Ministre du commerce et des travaux publics adresse une ampliation de l'ordonnance par laquelle le Roi approuve l'élection de M. Hachette.

M. Duringe envoie un Mémoire intitulé : Nouvelle méthode préservative contre le choléra.

M. Roulin met sous les yeux de l'Académie une émeraude également extraordinaire par sa grandeur et par la pureté de ses formes cristallines. Elle provient de la mine de *Muzo*, située à environ 30 lieues de Bogota.

M. de Montlivault présente en manuscrit sa cinquième lettre cosmologique.

M. Guilbert adresse un petit appareil dont M. Huzard est prié de prendre connaissance.

M. Becquerel rend un compte verbal des expériences

que M. Peschier vient de faire sur les effets du sulfate de chaux dans la végétation.

M. Arago met sous les yeux de l'Académie une carte que M. Hansteen lui a adressée, et sur laquelle cet habile physicien a tracé les lignes isodynamiques ou d'égale intensité magnétique.

M. Dureau de La Malle lit une notice intitulée : Sur une nouvelle variété dans l'espèce humaine.

M. Daussy lit un Mémoire sur les marées des côtes de France.

M. le président invite les sections d'astronomie et de zoologie à présenter des candidats pour les deux places de correspondant actuellement vacantes, l'une par la mort de M. Bonemberger, l'autre par la nomination de M. Dutrochet à la place de membre.

M. Guérin lit un Mémoire sur les diverses espèces de Gourmes.

M. Dubois (député) adresse de nouveaux échantillons de soie teinte en filature, dans lesquels M. Bonneville s'est attaché à imiter la couleur des cheveux.

M. Bruslé lit un Mémoire intitulé : Considérations générales sur les articulés de la Morée.

M. Louis Carletti envoie un Mémoire sur l'inscription des polygones dans le cercle.

Séance du 14 novembre.

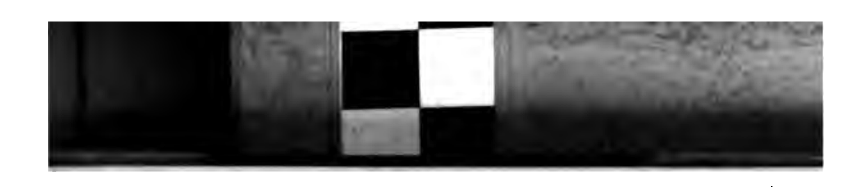
M. Amusat prie l'Académie de nommer des commissaires pour juger les perfectionnemens qu'il a apportés aux instrumens lithotripteurs.

Le Ministre de la marine adresse une note de M. de Saint-Laurent, commandant de l'Armide, sur la nouvelle île volcanique.

M. Bras envoie une démonstration de la théorie des parallèles.

Un Mémoire de M. Francis Hell sur une pompe à diaphragme de son invention est renvoyé à l'examen de commissaires.

M. Caguiard de Latour annonce qu'une colonne d'eau fait sur son *tube sirène* les mêmes effets que l'air, et demande à prendre date de ce fait.



M. Latreille fait un rapport verbal sur l'ouvrage de M. le comte Dejean intitulé : Species général des Coléoptères.

M. Huzard fait un rapport sur l'instrument dont le modèle avait été envoyé par M. Guilbert.

On lit une note de M. Warden sur les découvertes géographiques du capitaine Morrell.

M. Cordier communique une notice de M. Rozet sur la géologie des environs d'Oran.

M. Moreau de Jonnès communique deux lettres sur l'apparition du choléra à Sunderland.

L'Académie se forme en comité secret.

La section d'astronomie présente la liste suivante pour les deux places vacantes parmi ses correspondans :

MM. Gambart à Marseille et Schumacher à Altona ; puis par ordre alphabétique,

MM. Carlini à Milan, Hansen à Gotha, Litrow à Vienne, Rumker à Hambourg, Santini à Padoue, Soldner à Munich, South à Londres, Struve à Dorpat, et Valz à Nîmes.

L'Académie renvoie cette liste à la section, afin que, conformément au réglement, elle remplace l'ordre alphabétique par un ordre de présentation véritable.

Séance du 21 novembre.

On reçoit deux ouvrages manuscrits; l'un, de M. Perès, est intitulé : La langue des quantités ; l'autre traite de l'influence des professions sur les phtysies pulmonaires.

M. Painparé adresse un nouveau projet d'écriture rapide qu'il nomme *typophonienne*.

M. Doé fait connaître que depuis le creusement des fossés du fort de Rosny près Vincennes, il s'y est formé une fontaine, tandis que celle du village de Rosny a tari.

M. Cagniard Latour rend compte des sons produits par une colonne d'eau qui repose sur du phosphore au moment où il se coagule.

M. Chevallier communique une lettre de feu M. Daubenton qui prouve qu'en 1791 il y avait déjà au Creusot des chemins de fer auxquels s'adaptaient les roues des chariots.

M. Barabino de Philadelphie adresse un instrument propre à retirer les objets arrêtés dans l'œsophage.

L'Académie accepte un paquet cacheté présenté par M. Leroy d'Étiolles et en ordonne le dépôt au secrétariat.

M. Dutrochet lit un Mémoire intitulé : Recherches sur la puissance organisatrice.

Il présente en même temps et demande à déposer au secrétariat un paquet cacheté contenant une suite à son mémoire. Ce dépôt est accepté.

L'Académie entend ensuite un rapport de MM. Cuvier et Duméril sur le Mémoire de M. Dugès concernant les remarques additionnelles à son Mémoire sur l'ostéologie et la myologie des batraciens ; un rapport de MM. Cordier et Chevreul sur un Mémoire de M. Turpin concernant les cristaux de la coquille des œufs des colimaçons ; enfin, un rapport de MM. Prony, Savart et Brongniart sur le fusil à percussion de M. Lefaure, arquebusier.

La section d'astronomie présente en comité secret la liste suivante pour les deux places de correspondant vacantes dans son sein :

MM. Gambart à Marseille, Schumacher à Altona, Struve à Dorpat, Carlini à Milan, South à Londres, Litrow à Vienne, Valz à Nîmes.

Elle fait connaître les travaux de ces astronomes, et le mérite en est discuté. L'élection aura lieu à la séance prochaine.

M. Magendie demande à être envoyé à Sunderland pour y prendre par lui-même connaissance du choléra-morbus. Cette proposition est adoptée.

Séance du 28 novembre.

On lit un lettre de M. Lassis sur le choléra-morbus.

Le secrétaire donne aussi connaissance d'une lettre sur le même sujet adressée à M. Magendie par M. le docteur Scoutetten, de Metz.

M. Dericquehem annonce qu'il a apporté un nouveau perfectionnement à son géodésimètre ; il demande à l'Académie de le faire examiner.

M. Gaussoin réclame le rapport qu'on lui avait fait



espérer sur un Mémoire intitulé : La forme de la terre déduite de l'action de la force qu'on appelle pesanteur.

M. Heurteloup écrit de Londres qu'il est parvenu à briser en un instant dans la vessie des pierres volumineuses à l'aide d'un marteau. Il désirerait que ce nouveau procédé et le Mémoire dans lequel il le décrit pussent être examinés pendant le très-court séjour qu'il se propose de faire à Paris.

L'Académie procède à la nomination de deux correspondans de la section d'astronomie ; *au premier tour de scrutin* M. Gambart obtient 33 suffrages, M. Valz 8, M. Schumacher 1 ; *au deuxième tour*, M. Schumacher réunit 24 voix, M. Valz 18 ; MM. Gambart et Schumacher sont proclamés correspondans de l'Académie.

M. Flourens lit un premier Mémoire intitulé : *Expériences sur le mécanisme de la rumination.*

M. Thenard lit un Mémoire *sur le soufre hydrogéné ou l'hydrure de soufre.*

M. Osvald Turner dépose un paquet cacheté contenant un Mémoire dont il ne fait pas connaître l'objet. Le dépôt est agréé.

On lit un Mémoire de M. Labbé Lachèvre sur la division civile et astronomique du temps.

Séance du 5 décembre.

On reçoit un Mémoire de M. Lassis sur le Choléra, pour le prix Monthyon ; un Mémoire de M. Bazaine, sur les Machines à vapeur ; un Mémoire de M. Haüy, d'Odessa, sur les Causes des explosions des machines à vapeur ; un Mémoire de M. Dausse, sur les Variations du niveau de la Seine.

L'Académie, sur la proposition de la section d'astronomie, va au scrutin sur la question de savoir s'il y a lieu à nommer à la place vacante dans cette section. La négative est arrêtée à la majorité. L'élection est renvoyée à six mois.

L'Académie, sur la demande du ministre de la guerre et conformément à l'ordonnance royale du 25 novembre, va au scrutin pour l'élection de trois membres du conseil de perfectionnement de l'École polytechnique.

MM. Lacroix, Arago et Legendre obtiennent la majorité des suffrages; sur le refus de M. Lacroix, M. Poinsot, qui avait obtenu le même nombre de suffrages que M. Legendre, sera un des membres.

M. Chevreul fait avec M. Thenard un Rapport favorable sur le Mémoire de M. Soubeiran relatif aux degrés inférieurs d'oxidation du chlore.

M. Flourens termine la lecture de son Mémoire sur la Rumination.

On lit une Lettre de M. Duhamel explicative de son Mémoire sur les Formules thermométriques.

La section de zoologie et d'anatomie présente la liste suivante pour la place de correspondant vacante par la nomination de M. Dutrochet à une place de membre.

Anatomie : MM. Carus, à Dresde; Delle Chiaje, à Naples, et Duvernoy, à Strasbourg; sur la même ligne: Dugès, à Montpellier; Jacobson, à Copenhague; de Baer, à Kœnisberg; Rathke, à Dorpat; Herold, à Copenhague; Rusconi, à Pise.

Zoologie : MM. Ehrenberg, à Berlin; Lesson, à Rochefort; Wiedeman, à Kiel; Ruppel, à Francfort-sur-le-Mein; Kirby, à Barnham; Klug, à Berlin; Fitzinger, à Vienne; Gaimard, à Toulon; Risso, à Nice; Fischer, à Moscou; Richardson, à Londres; Harlan, à New-York; Femminer, à La Haie; prince de Wied, à Neuwied.

L'Académie renvoie cette liste à la section pour être réduite et accompagnée d'un rapport sur les travaux de ces différens auteurs.

L'Académie arrête qu'il sera écrit au ministre de la marine et qu'on lui demandera de faire relâcher en Sardaigne et en Corse la corvette qui a été envoyée dans la Méditerranée pour examiner l'île nouvellement formée.

Séance du 12 décembre.

M. Geoffroy Saint-Hilaire présente ses Recherches sur de grands sauriens trouvés à l'état fossile, extraites des Mémoires de l'Académie qui s'impriment actuellement.

Le même académicien présente un tableau des os



hyoïdes qu'il annonce devoir être le dernier résultat de ses recherches sur ce sujet.

Un manuscrit de M. de Ricquehem, intitulé : *Gnomonique tabulaire et universelle*, est renvoyé à l'examen de commissaires.

Le ministre de la marine annonce avoir autorisé M. Lapierre, commandant le brick *la Flèche*, à relâcher sur les divers points des côtes de la Sardaigne et de la Corse où la commission scientifique envoyée pour explorer l'île volcanique récemment formée au sud de la Sicile jugera utile de se présenter.

La Compagnie hollandaise demande à l'Académie de faire un prompt rapport sur le bouillon qu'elle fabrique.

M. Turpin adresse des observations microscopiques sur la structure des fibres musculaires, d'où il résulte que chaque fibre est composée d'un tube membraneux plissé transversalement et enveloppant des filamens plus déliés. Ce n'est que lorsque les filets se décomposent qu'ils se divisent en globules.

MM. Chevreul et Sérullas font un Rapport sur les soies teintes en couleur de cheveux de M. Bonneville.

M. Poisson lit un Mémoire sur le calcul des variations.

M. Morin lit un Mémoire sur le frottement.

M. Cagniard Latour fait part de quelques expériences dans lesquelles il a fait siffler l'eau aussi nettement que l'air.

L'Académie se forme en comité secret.

La section d'anatomie et de zoologie présente les deux listes suivantes, l'une de zoologistes, l'autre d'anatomistes, pour la place de correspondant vacante dans son sein, en exprimant le désir que pour cette fois le choix porte sur un zoologiste :

1°. Zoologistes : MM. Ehrenberg et Lesson, sur la même ligne ; MM. Delle Chiaje et Gaimard.

2°. Anatomistes : MM. Carus, Dugès, Duvernoy et Rathke.

Les travaux de ces savans sont examinés et discutés. L'élection aura lieu à la séance prochaine.

Sur la proposition d'un membre, MM. Darcet, Dulong et Savart sont chargés d'examiner la nouvelle salle et de proposer les moyens les plus convenables de la chauffer.

Séance du 19 décembre.

L'Académie procède à la nomination d'un correspondant dans la section d'anatomie et de zoologie. Au premier tour de scrutin, M. Ehrenberg de Berlin obtient 37 suffrages, M. Lesson 12 et M. Gaimard 3. M. Ehrenberg, ayant réuni la majorité des voix, est proclamé correspondant de l'Académie.

M. le maire de Pau annonce que M. Palasson, correspondant de l'Académie, est mort depuis le 9 avril 1830.

M. Lefebvre adresse un Mémoire sur la panification de la pomme de terre.

M. Gendrin présente, pour prendre date, le résultat de ses expériences sur les moyens de guérir les coliques de plomb.

M. Guérin envoie la description du genre Leptognate dans l'ordre des Crustacés décapodes.

M. de La Crétat adresse un Mémoire sur la fabrication des chandelles, en annonçant qu'après le rapport de l'Académie il prendra un brevet d'invention. Le secrétaire préviendra M. de La Crétat que, d'après la législation en vigueur, si son mémoire était l'objet d'un rapport public, il ne lui serait plus possible de prendre le brevet qu'il désire.

On lit une Lettre de M. Magendie, en date du 3 décembre, sur le choléra de Sunderland.

M. Cagniard de Latour présente une note sur le durcissement des mortiers calcaires.

M. Frédéric Cuvier fait un rapport verbal sur la collection des perroquets de M. Werner.

Le même membre rend un compte verbal de la typophonie de M. Painparé.

M. Blandin adresse une note sur une opération de rhinoplastie qu'il a pratiquée.

M. Flourens, au nom d'une commission, fait un rapport sur le mémoire de MM. Delpech et Coste relatif aux premières apparitions de l'embryon dans l'œuf.

MM. Latreille et Duméril rendent compte d'un mémoire de M. Milne Edwards, intitulé : *Recherches sur la classification naturelle des Crustacés décapodes.*

M. Becquerel lit un Mémoire intitulé : *Considérations*



générales sur les décompositions électro-chimiques et sur la réduction de la magnésie, de la zircone, de la glucine et de l'oxide de fer par des forces électriques très-faibles.

M. Isidore Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire sur les variations générales de la taille chez les mammifères et dans les races humaines.

Séance du 26 décembre.

M. Legrip, pharmacien à Maromme, adresse la recette d'une nouvelle préparation contre le choléra-morbus.

M. Doé transmet diverses remarques sur la manière imparfaite dont les remblais ont été faits dans les fortifications de Paris et sur les dégradations qui en ont été la conséquence.

M. Thilorier écrit qu'il présentera cette année, pour le prix de mécanique Monthyon, une nouvelle machine qu'il appelle *pneumato-statique.*

M. Fessard envoie une épreuve du buste de M. Fourier qu'il vient d'exécuter. Le secrétaire transmettra à ce statuaire les remerciemens de l'Académie.

M. Gambart, de Marseille, et M. Schumacher, d'Altona, récemment nommés correspondans, écrivent pour remercier l'Académie.

M. l'ambassadeur de Russie transmet un mémoire et un paquet de la part de M. le conseiller d'état russe Karazin.

M. le ministre de la marine communique l'extrait d'une dépêche qui lui est parvenue et dont il résulte que dans les premiers jours de novembre on voyait à deux milles à l'ouest de l'île Julia un nouvel écueil qui n'offrait pas encore d'indice de lave.

M. Fayard présente un Mémoire intitulé : *Observations sur un appareil destiné à remplacer le levier de bois sur les voitures dites fardiers servant au transport des bois de charpente.*

M. Heurteloup adresse de Londres une lettre très-détaillée sur les moyens opératoires qu'il met en usage. Cette lettre est réservée pour être lue.

M. le docteur Faure envoie pour la Commission des

prix Monthyon un mémoire sur l'emploi des poêles russes dans les hôpitaux.

M. Hachette communique l'extrait d'une lettre qu'il a reçue de M. Faraday sur un mémoire que ce savant a présenté à la Société royale, ayant pour titre : *Production de l'électricité voltaïque.* MM. Arago et Ampère rappellent à cette occasion les expériences que Fresnel communiqua anciennement à l'Académie, sur des courans électriques engendrés par l'action d'aimans, expériences que Fresnel crut ensuite devoir rétracter.

M. Magendie rend un compte verbal du voyage qu'il vient de faire à Sunderland. Il promet pour une des prochaines séances des documens écrits et plus circonstanciés.

M. de Humboldt met sous les yeux de l'Académie une immense émeraude trouvée récemment dans l'Oural, et qu'il vient de recevoir en cadeau de la part de l'empereur de Russie.

M. Mirbel lit un mémoire intitulé : *Recherches anatomiques et physiologiques sur le* Marchantia polymorpha, *pour servir à l'histoire du tissu cellulaire de l'épiderme et des stomates.*

M. Jomard dépose un document qu'il a reçu du consul de France en Égypte, sur les ravages que le choléra a exercés dans ce pays.

A l'occasion du travail de M. Faraday dont il a été question au commencement de la séance, M. Arago cite quelques expériences, dont une partie est déjà connue de l'Académie depuis plusieurs années et a été publiée. Il rapporte que, pour soumettre à une nouvelle épreuve les ingénieuses idées de M. Ampère sur l'identité des aimans et d'un système de courans électriques transversaux, il lui vint à l'esprit de rechercher quelle serait, sur un fil traversé par un courant, l'action d'un disque métallique tournant. M. Ampère se réunit à lui pour faire l'expérience. Elle donna exactement les mêmes résultats qu'un aimant, c'est-à-dire une simple déviation du fil quand le plateau tournait lentement; un mouvement continu, si la rotation du plateau était suffisamment rapide; un affaiblissement considérable de l'effet, quand le plateau était fendu de la cir-

conférence vers le centre ; enfin, une puissance répulsive manifeste et perpendiculaire au plan du plateau.

M. Serres dépose un mémoire imprimé intitulé : *Recherches d'anatomie transcendante et pathologique, servant d'introduction au mémoire sur l'anatomie de Ritta Christina*, faisant partie du 12e volume des Mémoires de l'Institut.

DESCRIPTION *de quelques Appareils de chimie.*

La figure 1, planche Ire (voyez à la fin du précédent cahier), représente une étuve en cuivre, à double paroi de tous côtés. On remplit d'huile l'espace intermédiaire, de manière que la capacité intérieure soit enveloppée d'huile de tous côtés, sans que l'huile puisse déborder lorsqu'elle est dilatée par la chaleur. Un tube en verre, qui s'adapte au fond supérieur par une douille, conduit la vapeur de l'huile dans une cheminée pour prévenir toute mauvaise odeur. Un thermomètre plongeant dans l'huile sert à faire connaître la température de l'étuve. La porte de l'étuve est aussi à double paroi. L'étuve est placée sur un fourneau, et le feu peut être réglé au moyen d'un registre en tôle glissant entre l'étuve et le fourneau. Dans le cas où on ne voudrait pas dépasser dans l'étuve la température de l'eau bouillante, il sera préférable de la faire en fer-blanc et de substituer ce liquide à l'huile.

Les figures 2, 3 et 4 ne sont que des variations du même appareil. On suppose un gaz devant traverser un liquide contenu dans le gros tube auquel on donne jusqu'à un mètre de longueur. Ce tube étant incliné, le gaz reste beaucoup plus de temps à traverser le liquide que si le tube était vertical. L'appareil a été décrit depuis long-temps (*Dict. technologique*, art. *Manganèse*); mais il n'était pas suffisamment connu. G.-L.

(Une longue et grave indisposition d'un des Rédacteurs n'est pas la seule cause qui nous fait ajourner l'insertion du résumé météorologique de l'année. Il nous a semblé, en effet, que nous ne devions pas différer plus long-temps la publication des nouvelles expériences électriques de la page 402 et suivantes.)

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Décembre* 1831.

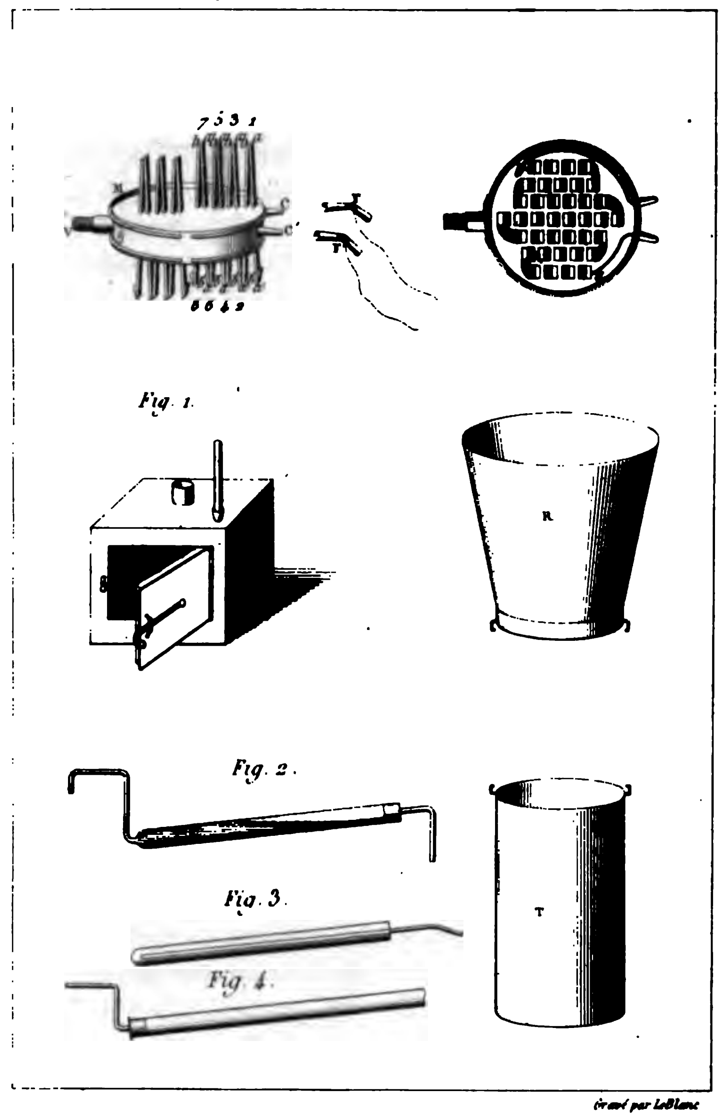
JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	758,80	+ 5,0	80	758,84	+ 6,1	80	758,53	+ 6,7	78	759,16	+ 5,0	80	+ 6,7	+ 4,7	Couvert, brouillard.	N. O.
2	757,64	+ 0,3	80	757,07	+ 8,0	78	757,37	+ 6,8	80	758,44	+ 6,8	84	+ 8,0	+ 5,3	Couv. brouill. hum.	N. O.
3	761,17	+ 6,5	86	761,60	+ 7,7	76	761,78	+ 7,5	73	761,84	+ 6,5	82	+ 7,7	+ 6,5	Couvert, brouillard.	O.
4	761,04	+ 6,5	78	760,46	+ 8,3	72	759,40	+ 7,8	71	758,42	+ 7,8	76	+ 8,3	+ 6,0	Couvert, brouillard.	S. O.
5	756,83	+ 5,7	80	755,80	+ 7,2	72	753,92	+ 6,4	68	751,20	+ 3,2	70	+ 7,2	+ 2,4	Couvert, brouillard.	S. O.
6	749,05	+ 5,3	78	748,80	+ 8,5	78	748,00	+ 9,0	78	744,98	+ 5,0	80	+ 9,0	+ 1,8	Couvert, brouillard.	S.
7	741,58	+ 9,7	72	741,60	+12,6	70	747,76	+12,0	70	744,82	+ 9,7	76	+12,6	+ 7,2	Couvert.	S. O.
8	743,30	+11,1	84	743,93	+11,8	84	743,65	+12,8	84	741,74	+12,0	84	+12,8	+ 9,5	Pluie.	S. S. O.
9	744,22	+12,7	76	743,90	+14,0	75	743,26	+11,7	80	744,50	+12,7	80	+14,0	+11,2	Couvert.	S.
10	748,00	+11,0	84	749,36	+12,8	78	751,43	+12,5	74	750,64	+10,5	80	+13,1	+10,5	Nuageux, brouillard.	S. S. O.
11	749,32	+ 9,5	76	746,02	+13,7	70	745,85	+11,5	72	749,77	+10,5	76	+14,0	+ 8,2	Couvert, brouillard.	S. E.
12	745,60	+10,5	80	744,35	+12,5	70	742,90	+12,8	70	741,40	+10,6	80	+13,5	+ 9,0	Couvert, brouillard.	S. E.
13	749,94	+10,0	78	750,87	+11,5	76	750,44	+12,2	76	752,20	+ 9,0	78	+13,0	+ 9,0	Très-nuageux.	S.
14	749,03	+ 7,8	80	747,74	+ 9,6	78	748,72	+ 9,3	78	752,09	+ 8,3	76	+ 9,6	+ 8,3	Pluie.	S.
15	755,60	+ 5,3	80	755,92	+ 8,0	76	756,10	+ 8,7	70	755,70	+ 5,5	76	+ 8,7	+ 5,0	Nuageux.	S. O.
16	757,80	+ 6,5	78	757,50	+ 8,8	78	756,17	+ 9,5	78	751,70	+ 9,0	78	+ 9,5	+ 6,3	Nuageux.	S. O.
17	755,22	+ 5,7	75	756,64	+ 7,5	70	757,00	+ 7,6	70	756,32	+ 6,2	75	+ 7,6	+ 5,2	Nuageux.	O.
18	747,56	+ 5,1	76	746,76	+ 6,3	80	747,50	+ 8,3	78	748,90	+ 5,5	82	+ 8,3	+ 5,0	Pluie.	S. O.
19	750,32	+ 1,2	86	754,61	+ 4,0	78	750,90	+ 4,7	80	752,67	+ 4,2	84	+ 4,7	+ 0,7	Couv., brouill. épais.	S.
20	754,90	+ 2,0	86	755,00	+ 3,5	80	755,03	+ 4,5	80	754,07	+ 4,5	80	+ 4,5	+ 2,0	Couvert, brouillard.	S. O.
21	751,84	+ 6,2	80	752,74	+ 7,7	80	753,32	+ 8,2	80	755,10	+ 7,0	82	+ 8,2	+ 3,7	Couv., léger brouill.	S.
22	757,87	+ 2,0	82	757,32	+ 5,4	78	755,82	+ 6,2	78	753,51	+ 6,5	78	+ 6,5	+ 1,3	Couvert.	S.
23	754,87	+ 4,0	78	755,77	+ 6,0	78	756,43	+ 5,7	76	759,40	+ 4,1	80	+ 6,0	+ 3,2	Couvert.	O. S. O.
24	762,90	+ 1,8	80	762,97	+ 4,0	78	763,24	+ 5,1	77	765,97	+ 2,0	80	+ 5,1	+ 1,8	Vapeurs.	N. O.
25	766,67	+ 2,6	84	761,20	+ 3,2	80	766,03	+ 2,5	78	766,43	+ 0,5	80	+ 3,2	+ 0,5	Couvert.	N. N. E.
26	761,56	− 0,3	76	764,16	+ 0,6	78	764,17	+ 1,3	78	765,24	+ 0,5	80	+ 1,3	− 0,5	Couvert.	N. E.
27	767,30	− 0,7	65	767,05	+ 0,0	60	766,57	− 0,2	62	766,52	− 2,2	70	+ 0,0	− 2,2	Eclaircies.	E. N. E.
28	765,90	− 2,5	72	765,87	− 0,5	70	764,88	+ 1,5	70	761,10	+ 1,5	80	+ 1,5	− 3,5	Vapeurs.	N. E.
29	762,20	+ 1,2	75	761,68	+ 1,3	74	760,97	+ 1,7	72	760,10	− 0,5	78	+ 2,0	− 0,5	Couvert.	N.
30	760,50	− 1,8	78	759,65	− 0,5	65	758,97	− 0,3	60	759,38	− 3,5	62	− 0,3	− 3,5	Couvert.	N. E.
31	760,73	− 6,5	74	760,80	− 5,0	68	760,66	− 4,0	70	761,76	− 5,7	70	− 4,0	− 0,7	Vapeurs.	N. N. E.
1	752,16	+ 8,0	80	752,14	+ 9,7	76	752,01	+ 9,3	78	751,87	+ 7,9	79	+ 9,9	+ 6,7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	751,39	+ 6,4	80	751,14	+ 8,5	76	751,06	+ 7,2	75	751,96	+ 7,1	78	+ 9,3	+ 5,9	Moyenn. du 11 au 20.	Cour, 4,670
3	761,12	+ 0,5	75	761,26	+ 2,0	73	761,01	+ 2,5	71	[illegible]	[illegible]	76	+ 2,7	− 0,0	Moyenn. du 21 au 31.	Terrasse, 4,080
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		

[redacted]

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-SEPTIÈME VOLUME.



Gravé par LeBlanc





